

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年6月21日 (21.06.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/44384 A1

- (51) 国際特許分類: C09D 11/00, B41M 5/00, B41J 2/01 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮林利行  
(21) 国際出願番号: PCT/JP00/08867 (MIYABAYASHI, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒392-8502 長野  
県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会  
(22) 国際出願日: 2000年12月14日 (14.12.2000) 社内 Nagano (JP).  
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 弁理士 宮越典明(MIYAKOSHI, Noriaki);  
〒107-6029 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク  
(26) 国際公開の言語: 日本語 森ビル29階 信栄特許事務所 Tokyo (JP).  
(30) 優先権データ: (81) 指定国 (国内): JP, US.  
特願平 11/356884  
1999年12月16日 (16.12.1999) JP  
特願平 2000-221565 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
2000年7月21日 (21.07.2000) JP DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).  
特願平 2000-301081  
2000年9月29日 (29.09.2000) JP 添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セイコー  
エプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION) 2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
[JP/JP]; 〒163-0811 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
Tokyo (JP). のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: INK SET FOR INK-JET RECORDING, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, METHOD OF IMAGE RECORDING, AND PRINT

(54) 発明の名称: インクジェット記録用インクセット及びその製造方法、並びに、画像記録方法及び記録物

(57) Abstract: An ink set for ink-jet recording with which a high-quality image can be obtained; a process for producing the ink set; a method of image recording by which a high-quality image can be obtained; and a print of high image quality. The ink set comprises a combination of two or more ink compositions each comprising a colorant, a water-soluble organic solvent, and water and is characterized in that each of the ink compositions satisfies a specific requirement concerning flow properties or dynamic viscoelastic properties at 20°C. The method of image recording is characterized in that either the ink set or an ink set for ink-jet recording obtained by the process is used to form an image. The print is characterized by bearing an image formed with either of those ink sets.

[続葉有]

WO 01/44384 A1



---

(57) 要約:

高画質の画像を得ることのできるインクジェット記録用インクセット及びその製造方法、並びに、高画質の画像を得ることのできる画像記録方法及び高画質の記録物を提供する。

すなわち、本発明は、着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセット及びその製造方法であって、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での流動特性または動的粘弾特性が特定の条件を満たすように設定されたことを特徴とする。また、本発明は、前記インクセット、又は、前記製造方法により得られたインクジェット記録用インクセットを使用することによって、画像を形成することを特徴とする画像記録方法及び画像が形成されてなることを特徴とする記録物である。

## 明 細 書

インクジェット記録用インクセット及びその製造方法、並びに、画像記録方法及び記録物

### <技術分野>

本発明は、着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセット及びその製造方法、並びに、これらを用いた画像記録方法及び記録物に関し、特に、インク組成物の20℃での流動特性または動的粘弾特性が特定の範囲内に調整されたことによって、良好な吐出安定性を示し、各色間のインク吐出量のバラツキ抑制を高精度で達成し、高画質の画像を得ることのできるインクジェット記録用インクセット及びその製造方法、並びに、これらを用いた画像記録方法及び記録物に関する。

### <背景技術>

インクジェット記録方法は、インク組成物（本明細書において、単にインクともいう）の小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法である。この印刷方法は、高解像度で高品位な画像を高速且つ簡便に印刷することが可能で、特に、近年はカラー印刷においては写真に代わりうる画像形成方法となってきた。

このインクジェット記録方法に使用されるインクは、着色剤とグリセリンなどの湿潤剤と水等を含有したものが一般的である。

そして、インクジェット記録用のインクに用いられる着色剤としては、従来、着色剤の彩度や色再現性等の画像品質の高さ、利用できる色剤の種類の豊富さ、水への溶解性、目詰まりなどの信頼性の点から水溶性染料が用いられてきた。

しかしながら、水溶性染料は耐水性や耐光性に劣ることがあり、水溶性染料インクによって印刷された印刷物は耐水性および耐光性に劣る。そのため、近年、従来の水溶性染料の代わりに耐水性や耐光性等の堅牢性に優れる顔料や水に不溶もしくは難溶の染料を利用することが検討されている。しかしながら、このよう

な着色剤は、水溶性染料と異なり水への溶解性がないため、水中で安定に分散させることが必要であり、顔料粒子や水に不溶もしくは難溶の染料の沈降を防止し、目詰まりを防止するための方法として、各種界面活性剤や水性樹脂等の分散剤を使用して顔料粒子や水に不溶もしくは難溶の染料を水性媒体中に分散させる手法が知られている。

インクジェット記録方法は、微細なノズルからインクを小滴として吐出して、文字や図形を記録媒体表面に記録する方法である。インクジェット記録方式としては電歪素子を用いて電気信号を機械信号に変化して、ノズルヘッド部分に貯えたインクを断続的に吐出して記録媒体表面に文字や記号を記録する方法や、ノズルヘッド部分に貯えたインクを吐出部分に極めて近い個所で急速に加熱し泡を発生させ、その泡による体積膨張で断続的に吐出することで記録媒体表面に文字や記号を記録する方法などが開発、実用化されている。

このようなインクジェット記録に用いられるインクには、良好な吐出性、サテライトによる印字の乱れがないこと、種々の記録媒体に良好な印字が行えること、電歪素子を用いたノズルヘッドにおいてはインク吐出量の安定的な駆動周波数特性、等の性能が要求される。

特に、顔料や水に不溶もしくは難溶の染料を使用したインクジェットインクにおいては、吐出安定性が充分でなく、より吐出安定性の優れたインクが望まれている。

また、顔料や水に不溶もしくは難溶の染料を使用したインクジェットインクでは、従来より着色剤の沈降等による長期間の安定性に問題のある場合がある。

また、インクジェットインクにマイクロカプセルを使用する方法としては、例えば、特開昭62-95366号公報には、ポリマー粒子中に染料インクを内包したマイクロカプセルを記録液に用いる方法が、特開平1-170672号公報には、水に実質的に不溶な溶媒に色素を溶解又は分散させ、これを水中で界面活性剤を用いて乳化分散し、従来の手法によりマイクロカプセル化した色素を記録液に用いる方法が、特開平5-39447号公報には、水、水溶性溶媒並びにポリエステル樹脂の少なくとも1種に昇華性分散染料を溶解又は分散させた内包物を有するマイクロカプセルを記録液に使用する方法が、特開平6-313141

号公報には、着色された乳化重合粒子と種々の水性材料からなる水性インキ組成物等が開示されている。

しかしながら、上記した技術によって、耐水性や耐光性、あるいはインクの保存安定性等は改良されるが、連続印字において飛行曲がりが発生することがあり、吐出安定性に課題があった。

インクジェット記録に用いられるインクは被記録体である紙への印字において、にじみがないこと、乾燥性がよいこと、全ての記録媒体表面に均一に印字できること、カラー印字等の多色系の印字において隣合った色が混じり合わないことなどの特性が要求されている。ここで、特に課題となるのは、被記録体として紙を用いた場合ににじみの発生である。

従来のインクにおいて、特に着色剤として顔料を用いたインクの多くは主に浸透性を抑えることで、紙表面に対するインクのぬれを抑え、紙表面近くにインク滴を留めることで、印字品質を確保する検討がなされ、実用化されている。しかしながら、紙に対するぬれを抑えるインクでは紙種の違いによるにじみの差が大きく、特に様々な紙の成分が混じっている再生紙では、その各成分に対するインクのぬれ特性の差に起因するにじみが発生した。また、このようなインクでは印字の乾燥に時間がかかり、カラー印字等の多色系の印字において隣合った色が混色してしまうという課題を有し、さらに、着色剤として顔料を用いたインクでは顔料が紙等の表面に残るため、擦過性が悪くなるという課題もあった。

このような課題を解決するため、インクの紙への浸透性を向上させることが試みられており、米国特許第5 1 5 6 6 7 5号明細書のようにジエチレングリコールモノブチルエーテルの添加、米国特許第5 1 8 3 5 0 2号明細書のようにアセチレングリコール系の界面活性剤であるサーフィノール4 6 5（日信化学製）の添加、或いは米国特許第5 1 9 6 0 5 6号明細書のようにジエチレングリコールモノブチルエーテルとサーフィノール4 6 5の両方を添加すること等が検討されている。ジエチレングリコールモノブチルエーテルはブチルカルビトールと呼ばれ、例えば、米国特許第3 2 9 1 5 8 0号明細書に記載されている。米国特許第2 0 8 3 3 7 2号明細書ではジエチレングリコールのエーテル類をインクに用いること等が検討されている。

また、特に着色剤として顔料を用いたインクについても、グリコールエーテルと顔料との組み合わせは特開昭56-147861号公報のように、顔料にトリエチレングリコールモノメチルエーテルを用いた例や、特開平9-111165号公報のように、エチレングリコール、ジエチレングリコール或いはトリエチレングリコールのエーテル類を用いた例等もある。

しかしながら、特に着色剤として顔料を用いたインクにおいては、飛行曲がり等の吐出安定性に問題が生じることが多かった。

そして、複数の異なる色を有する前述したインクを組み合わせるインクセットが提案されている。

しかしながら、顔料粒子を水性媒体上に分散させたインクを複数色備えるインクセットで、各インクの吐出安定性（インクがインクジェットプリンタのヘッドから安定して一定方向に吐出される性質）、および、各色間におけるインク吐出量のバラツキ抑制は十分とは言えず、さらに高画質の画像を得ることのできる、顔料を着色剤とするインク組成物を備えるインクジェット記録用インクセットが切望されている。

そこで、本発明は、前記問題点に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットであって、各インクの吐出安定性、および、各色間におけるインク吐出量のバラツキ抑制を高精度で達成することにより、高画質の画像を得ることのできるインクジェット記録用インクセット及びその製造方法、並びに、高画質の画像を得ることのできる画像記録方法及び高画質の記録物を提供することである。

#### <発明の開示>

本発明者は、鋭意検討の結果、インク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットにおいて、インク組成物の20℃での流動特性（静的粘弾特性ともいう。以下同様。）または動的粘弾特性を特定の範囲内に調整することにより、驚くべきことに、良好な吐出安定性を示し、各色間のインク吐出量のバラツキ抑制を高精度で達成し、極めて高画質の画像が得られることを見出し、本発明を

完成したものである。すなわち、本発明は以下の通りである。

＜本発明の第1のインクジェット記録用インクセット＞

本発明の第1のインクジェット記録用インクセットは、着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットであって、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、ローリングボール式の粘度測定を、20℃の温度条件で、傾斜角度 $\theta$ を所定角度変化させつつ行い、予め設定した所定の角度における粘度を測定し、横軸を $\sin\theta$ とし、且つ、縦軸を粘度としてプロットして得た $\sin\theta$ -粘度曲線における $\sin\theta=0$  ( $\theta=0$ ) の値であるゼロ剪断粘度の差が0.2 mPa・s 以下であり、該 $\sin\theta$ -粘度曲線の勾配の差が0.04以内であることを特徴としている。好ましくは、前記ゼロ剪断粘度が3～10 mPa・s であり、前記勾配が-0.1～0の範囲である。

＜本発明の第2のインクジェット記録用インクセット＞

本発明の第2のインクジェット記録用インクセットは、着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットであって、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での流動特性が下記式(I)を満たすように設定されたことを特徴としている。

$$0.6 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=5} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3}}{\log 5 - \log 3} \leq 1 \quad \dots (I)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3} : \text{インクの剪断速度が、} 3(\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=5} : \text{インクの剪断速度が、} 5(\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$

より好ましくは、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での流動特性が下記式(II)を満たすように設定される。

$$0.8 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=5} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3}}{\log 5 - \log 3} \leq 1 \quad \cdots (II)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3} : \text{インクの剪断速度が、} 3 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=5} : \text{インクの剪断速度が、} 5 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$

特に好ましくは、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での流動特性が下記式(III)を満たすように設定される。

$$0.9 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=5} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3}}{\log 5 - \log 3} \leq 1 \quad \cdots (III)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3} : \text{インクの剪断速度が、} 3 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=5} : \text{インクの剪断速度が、} 5 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$

#### <本発明の第3のインクジェット記録用インクセット>

本発明の第3のインクジェット記録用インクセットは、着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットであって、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での流動特性が下記式(IV)を満たすように設定されたことを特徴としている。

$$0.6 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}}{\log(4 \times 10^4) - \log(3 \times 10^4)} \leq 1 \quad \cdots (IV)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4} : \text{インクの剪断速度が、} 3 \times 10^4 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4} : \text{インクの剪断速度が、} 4 \times 10^4 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$



より好ましくは、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での流動特性が下記式(V)を満たすように設定される。

$$0.8 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}}{\log(4 \times 10^4) - \log(3 \times 10^4)} \leq 1 \quad \dots (V)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}: \text{インクの剪断速度が、} 3 \times 10^4 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4}: \text{インクの剪断速度が、} 4 \times 10^4 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$

より好ましくは、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での流動特性が下記式(VI)を満たすように設定される。

$$0.9 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}}{\log(4 \times 10^4) - \log(3 \times 10^4)} \leq 1 \quad \dots (VI)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}: \text{インクの剪断速度が、} 3 \times 10^4 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4}: \text{インクの剪断速度が、} 4 \times 10^4 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$

#### <本発明の第4のインクジェット記録用インクセット>

本発明の第4のインクジェット記録用インクセットは、着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットであって、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での動的粘弾特性が下記式(VII)を満たすように設定されたことを特徴としている。

$$1.2 \leq \frac{\log G'_{\omega=0.8} - \log G'_{\omega=0.6}}{\log 0.8 - \log 0.6} \leq 2 \quad \dots (VII)$$

$$\left( \begin{array}{l} G'_{\omega=0.6}: \text{インク組成物に対する印加周波数 } (\omega) \text{ が } \\ 0.6 \text{ rad/s の時の貯蔵剛性率 (Pa)} \\ G'_{\omega=0.8}: \text{インク組成物に対する印加周波数 } (\omega) \text{ が } \\ 0.8 \text{ rad/s の時の貯蔵剛性率 (Pa)} \end{array} \right)$$

より好ましくは、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での動的粘弾特性が下記式 (VIII) を満たすように設定される。

$$1.6 \leq \frac{\log G'_{\omega=0.8} - \log G'_{\omega=0.6}}{\log 0.8 - \log 0.6} \leq 2 \quad \dots (VIII)$$

$$\left( \begin{array}{l} G'_{\omega=0.6}: \text{インク組成物に対する印加周波数 } (\omega) \text{ が } \\ 0.6 \text{ rad/s の時の貯蔵剛性率 (Pa)} \\ G'_{\omega=0.8}: \text{インク組成物に対する印加周波数 } (\omega) \text{ が } \\ 0.8 \text{ rad/s の時の貯蔵剛性率 (Pa)} \end{array} \right)$$

さらに好ましくは、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での動的粘弾特性が下記式 (IX) を満たすように設定される。

$$1.8 \leq \frac{\log G'_{\omega=0.8} - \log G'_{\omega=0.6}}{\log 0.8 - \log 0.6} \leq 2 \quad \dots (IX)$$

$$\left( \begin{array}{l} G'_{\omega=0.6}: \text{インク組成物に対する印加周波数 } (\omega) \text{ が } \\ 0.6 \text{ rad/s の時の貯蔵剛性率 (Pa)} \\ G'_{\omega=0.8}: \text{インク組成物に対する印加周波数 } (\omega) \text{ が } \\ 0.8 \text{ rad/s の時の貯蔵剛性率 (Pa)} \end{array} \right)$$

本発明の第1～第4のインクジェット記録用インクセットの好ましい実施形態

は、前記着色剤が顔料である。

また、本発明の第1～第4のインクジェット記録用インクセットの好ましい別の実施形態は、前記着色剤が、表面を親水化処理した自己分散型顔料であり、好ましくは、自己分散型顔料が、カルボニル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、スルホン基、スルホン酸基及びこれらの塩からなる群より選択される官能基により表面を親水化処理したものである。

本発明の第1～第4のインクジェット記録用インクセットの別の好ましい実施形態は、前記着色剤が、マイクロカプセル化顔料であり、好ましくは、前記マイクロカプセル化顔料が、顔料を高分子化合物により被覆したものである。

高分子化合物としては、ビニル系高分子化合物、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、アミノ系高分子化合物、含珪素ポリマー、含硫黄ポリマー、含フッ素ポリマー及びエポキシ樹脂からなる群より選択される一種以上を主成分とするものや、架橋反応基及び親水性基を有する高分子化合物と架橋剤とを少なくとも含む有機相で顔料を包含した後に、架橋反応を行うことにより得られた架橋構造を有するものを好適に挙げることができる。

また、前記高分子化合物としては、重合性基、疎水性基及び親水性基を有する重合性界面活性剤とモノマーとを重合して得られた高分子化合物を好適に挙げることができる。

前記重合性基は、不飽和炭化水素基であるのが好ましく、具体的には、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群より選択される一種以上であるのがより好ましい。

また、前記重合性界面活性剤の親水性基は、スルホン基、スルホン酸基、カルボキシ基、カルボニル基、ヒドロキシ基及びこれらの塩からなる群より選択される一種以上であるのが好ましい。

前記モノマーは、架橋性モノマーを含むのが好ましい。

本発明の第1～第4のインクジェット記録用インクセットの別の好ましい実施

形態は、前記着色剤が、分散染料及び油溶性染料より選択される水に不溶もしくは難溶の染料である。

本発明の第1～第4のインクジェット記録用インクセットの好ましい実施形態は、前記着色剤が、分散剤により水性媒体中に分散されたものであり、好ましくは、前記分散剤が、高分子分散剤又は界面活性剤である。さらに好ましくは、前記高分子分散剤が、分子中に芳香族環及び／又は脂肪族環を有する部位と、カルボキシル基及び／又はスルホン酸基を有する部位とを少なくとも有する重合体及び／又はその塩からなる高分子分散剤である。

また、本発明の第1～第4のインクジェット記録用インクセットの好ましい実施形態は、前記インク組成物が、それぞれ、ポリマー微粒子を含む。

好ましくは、前記ポリマー微粒子は、成膜性を有し、その表面に親水性基を有する、粒子径が50～200nmの微粒子であり、さらに好ましくは、前記親水性基が、スルホン酸基及びその塩である。ここで、ポリマー微粒子は、水を連続相とするポリマーエマルジョンの形態でインク組成物に添加されたものであるのが好ましい。

また、本発明の第1～第4のインクジェット記録用インクセットの好ましい実施形態は、前記インク組成物が、それぞれ、極性溶媒を含む。ここで、前記極性溶媒は、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、ε-カプロラクタム、ジメチルスルホキシド、スルホラン、モルホリン、N-エチルモルホリン及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンからなる群より選択される一種以上を含むのが好ましい。

また、本発明の第1～第4のインクジェット記録用インクセットの好ましい実施形態は、前記インク組成物が、それぞれ、アニオン性界面活性剤及び／又はノニオン性界面活性剤を含む。ここで、前記インク組成物は、それぞれ、ノニオン性界面活性剤として、アセチレングリコール化合物を含む。

また、本発明の第1～第4のインクジェット記録用インクセットの好ましい実施形態は、前記インク組成物が、それぞれ、グリコールエーテル類を含む。

また、本発明の第1～第4のインクジェット記録用インクセットの好ましい実施形態は、前記インク組成物が、それぞれ、1，2-アルキルジオールを含む。

また、本発明の第1～第4のインクジェット記録用インクセットの好ましい実施形態は、前記インク組成物の表面張力が、それぞれ、20～45 mN/mである。

#### <本発明の第1のインクジェット記録用インクセットの製造方法>

本発明の第1のインクジェット記録用インクセットは、着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットの製造方法であって、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、ローリングボール式の粘度測定を、20℃の温度条件で、傾斜角度 $\theta$ を所定角度変化させつつ行い、予め設定した所定の角度における粘度を測定し、横軸を $\sin \theta$ とし、且つ、縦軸を粘度としてプロットして得た $\sin \theta$ -粘度曲線における $\sin \theta = 0$  ( $\theta = 0$ ) の値であるゼロ剪断粘度の差が0.2 mPa・s以下となるように、かつ前記 $\sin \theta$ -粘度曲線の勾配の差が0.04以内となるように、前記インク組成物を調製することを特徴としている。好ましくは、前記インク組成物を、それぞれ、前記ゼロ剪断粘度が3～10 mPa・s、前記勾配が-0.1～0の範囲となるように調製する。

#### <本発明の第2のインクジェット記録用インクセットの製造方法>

本発明に係る第2のインクジェット記録用インクセットの製造方法は、着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットの製造方法であって、

複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での流動特性が下記式（

I) を満たすようにインク組成物を調製することを特徴としている。

$$0.6 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=5} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3}}{\log 5 - \log 3} \leq 1 \quad \cdots (I)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3} : \text{インクの剪断速度が、3 (秒}^{-1}\text{)の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=5} : \text{インクの剪断速度が、5 (秒}^{-1}\text{)の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$

より好ましくは、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での流動特性が下記式(II)を満たすようにインク組成物を調製する。

$$0.8 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=5} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3}}{\log 5 - \log 3} \leq 1 \quad \cdots (II)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3} : \text{インクの剪断速度が、3 (秒}^{-1}\text{)の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=5} : \text{インクの剪断速度が、5 (秒}^{-1}\text{)の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$

さらに好ましくは、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での流動特性が下記式(III)を満たすようにインク組成物を調製する。

$$0.9 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=5} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3}}{\log 5 - \log 3} \leq 1 \quad \cdots (III)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3} : \text{インクの剪断速度が、3 (秒}^{-1}\text{)の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=5} : \text{インクの剪断速度が、5 (秒}^{-1}\text{)の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$

<本発明の第3のインクジェット記録用インクセットの製造方法>

本発明の第3のインクジェット記録用インクセットの製造方法は、着色剤と、

水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットの製造方法であって、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での流動特性が下記式(IV)を満たすようにインク組成物を調製することを特徴としている。

$$0.6 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}}{\log(4 \times 10^4) - \log(3 \times 10^4)} \leq 1 \quad \dots (IV)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}: \text{インクの剪断速度が、} 3 \times 10^4 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4}: \text{インクの剪断速度が、} 4 \times 10^4 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$

より好ましくは、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での流動特性が下記式(V)を満たすようにインク組成物を調製する。

$$0.8 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}}{\log(4 \times 10^4) - \log(3 \times 10^4)} \leq 1 \quad \dots (V)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}: \text{インクの剪断速度が、} 3 \times 10^4 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4}: \text{インクの剪断速度が、} 4 \times 10^4 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$

さらに好ましくは、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での流動特性が下記式(VI)を満たすようにインク組成物を調製する。

$$0.9 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}}{\log(4 \times 10^4) - \log(3 \times 10^4)} \leq 1 \quad \dots (VI)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}: \text{インクの剪断速度が、} 3 \times 10^4 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4}: \text{インクの剪断速度が、} 4 \times 10^4 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$

<本発明の第4のインクジェット記録用インクセットの製造方法>

本発明の第4のインクジェット記録用インクセットの製造方法は、着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットの製造方法であって、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での動的粘弾特性が下記式(VII)を満たすようにインク組成物を調製することを特徴としている。

$$1.2 \leq \frac{\log G'_{\omega=0.8} - \log G'_{\omega=0.6}}{\log 0.8 - \log 0.6} \leq 2 \quad \dots (VII)$$

$$\left( \begin{array}{l} G'_{\omega=0.6}: \text{インク組成物に対する印加周波数 } (\omega) \text{ が } \\ 0.6 \text{ rad/s の時の貯蔵剛性率 (Pa)} \\ G'_{\omega=0.8}: \text{インク組成物に対する印加周波数 } (\omega) \text{ が } \\ 0.8 \text{ rad/s の時の貯蔵剛性率 (Pa)} \end{array} \right)$$

より好ましくは、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での動的粘弾特性が下記式(VIII)を満たすようにインク組成物を調製する。

$$1.6 \leq \frac{\log G'_{\omega=0.8} - \log G'_{\omega=0.6}}{\log 0.8 - \log 0.6} \leq 2 \quad \dots (VIII)$$

$$\left( \begin{array}{l} G'_{\omega=0.6}: \text{インク組成物に対する印加周波数 } (\omega) \text{ が } \\ 0.6 \text{ rad/s の時の貯蔵剛性率 (Pa)} \\ G'_{\omega=0.8}: \text{インク組成物に対する印加周波数 } (\omega) \text{ が } \\ 0.8 \text{ rad/s の時の貯蔵剛性率 (Pa)} \end{array} \right)$$

特に、好ましくは、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での動的粘弾特性が下記式(IX)を満たすようにインク組成物を調製する。



$$1.8 \leq \frac{\log G'_{\omega=0.8} - \log G'_{\omega=0.6}}{\log 0.8 - \log 0.6} \leq 2 \quad \dots (IX)$$

$$\left( \begin{array}{l} G'_{\omega=0.6}: \text{インク組成物に対する印加周波数} (\omega) \text{ が} \\ \quad 0.6 \text{ r a d/s の時の貯蔵剛性率 (P a)} \\ G'_{\omega=0.8}: \text{インク組成物に対する印加周波数} (\omega) \text{ が} \\ \quad 0.8 \text{ r a d/s の時の貯蔵剛性率 (P a)} \end{array} \right)$$

#### <本発明の画像記録方法>

本発明の画像記録方法は、本発明の第1～第4のインクジェット記録用インクセット、又は、本発明の第1～第4の製造方法により得られたインクジェット記録用インクセットを使用して、画像を形成する。

#### <本発明の記録物>

本発明の記録物は、本発明の第1～第4のインクジェット記録用インクセット、又は、本発明の第1～第4の製造方法により得られたインクジェット記録用インクセットを使用して、画像が形成されてなる。

#### <発明を実施するための最良の形態>

次に、本発明に係るインクジェット記録用インクセット（第1～第4のインクジェット記録用インクセット）、その製造方法、画像記録方法および記録物の実施の形態について、詳細に説明する。なお、本明細書で、本発明に係るインクジェット記録用インクセットを、特に断らない限り“本発明のインクセット”という。

本発明の第1～第4のインクセットは、複数のインク組成物を備えたものであり、通常は、3色以上のそれぞれ色の異なるインク組成物を組み合わせて構成される。例えば、マゼンダインク、イエローインク、シアンインク及びブラックインクの4種のインク組成物を組み合わせたり、更に、マゼンダインク、イエローインク、シアンインクを色の濃淡で2種ずつ備えた7種のインク組成物を組み合わせた構成等とすることができる。また、更に、これらの構成にオレンジインク

やグリーンインクを組み合わせてもできる。

以下、本発明の第1～第4のインクセットについて説明する。

#### ＜本発明の第1のインクセット＞

本発明の第1のインクセットは、着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットであって、

複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、

ローリングボール式の粘度測定を、20℃の温度条件で、傾斜角度 $\theta$ を所定角度変化させつつ行い、予め設定した所定の角度における粘度を測定し、横軸を $\sin \theta$ とし、且つ、縦軸を粘度としてプロットして得た $\sin \theta$ －粘度曲線における $\sin \theta=0$  ( $\theta=0$ ) の値であるゼロ剪断粘度の差が0.2 mPa・s 以下、好ましくは0.05 mPa・s 以下であり、該 $\sin \theta$ －粘度曲線の勾配の差が0.04 以内、好ましくは0.02 以内である。

前記ローリングボール式の粘度測定は、DIN 53015 又は ISO/DIS 12058 に記載されている方法に準じて行うことができる。例えば、Paar Physica 製 自動微量粘度計（ローリングボール式）「AMVn」（商品名）等を用いて行うことができる。

ここで、前記「差」とは、複数のインク組成物のうちゼロ剪断粘度又は勾配（ $\sin \theta$ －粘度曲線）の最も大きいものと最も小さいものとの間の差を意味する。

前記ゼロ剪断粘度の差が、0.2 mPa・s を超えると、各インク間のインク吐出量に差が生じ、記録媒体への打込量が異なるため、着弾液滴が形成するドット径に差が生じ、目的の画像が得られない。具体的には、色によってドット径が異なるため、プリンタの同一駆動条件での印字において、埋まらない色が生じる。また、混色によって色を再現する場合に、目的の色が完全には得られないことがある。

前記勾配の差が、0.04 を超えると、各インク間の吐出性、具体的には飛行安定性に差が生じ、目的の着弾位置にインク滴が着弾しない。このため、目的の

色合いが出ず、画像品質が劣る。具体的には、目的とした混色が得られなかったり、目的としない混ざった色が生じたりする。

前記ローリングボール式の粘度測定について更に詳述すると、その測定は、例えば、恒温に制御されたガラス製キャピラリーに試料を導入し、金メッキの施された鋼球を落下させ、光センサーによりその落下速度を測定し、数回の測定の後、に次式にしたがって粘度を算出することにより行う。

$$\eta = K \cdot t \cdot \Delta \rho$$

$\eta$  : 粘度(mPa・s)

$\Delta \rho$  : 試料と鋼球との密度差

$$\Delta \rho = \rho_k - \rho_s$$

$\rho_k$  : 鋼球の密度 (7.85g/cm<sup>3</sup>)                       $\rho_s$  : 試料の密度

K : 補正係数 (g/cm<sup>3</sup>)

t : 100mm をローリングするのに要する時間(s)

また、この際の装置仕様は、以下のようにすることができる。

測定粘度範囲	: 0.3~1000mPa・s
再現性	: 0.35%以内
キャピラリー内径	: 1.6, 1.8, 3, 4mm(glass)
鋼球の内径	: 0.8, 1.0, 1.5, 3.0mm(stainless steel)
測定温度	: 10~70℃

具体的な測定条件は、以下のようにすることができ、後述する製造例においては、この条件で測定を行った。

キャピラリー内径 (Capillary diameter)	: 1.600mm
鋼球の内径 (Ball diameter)	: 1.500mm
鋼球の密度 (Ball density)	: 7.850g/cm <sup>3</sup>
測定温度	: 20℃

また、傾斜角度 $\theta$ 毎に粘度を測定する意味は、次のとおりである。即ち、傾斜角 $\theta$ を剪断速度に置き換えて考えると、 $\theta$ が小さいほど剪断速度が小さく、 $\theta$ が大きいほど剪断速度が大きいと言える。したがって、 $\theta$ に対する試料液体の粘度変化は、その液体に関する粘度の剪断速度依存性を示していることになる。また、ここで言う剪断速度は低剪断速度領域を指している。ここで、水のようなニュートン液体の粘度は $\theta$ に依存しないが、非ニュートン液体の粘度は $\theta$ に依存する。このため、傾斜角度 $\theta$ 毎に粘度を測定する意味がある。

本発明において用いられるインク組成物は、本発明のインクセットが具備する複数のインク組成物それぞれにおける前記ゼロ剪断粘度の差及び前記勾配の差が、前述した範囲内にある限り特に制限されない。

このようなインク組成物の中でも、好ましく用いられるものとしては、着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも具備し、前記ゼロ剪断粘度が好ましくは $3 \sim 10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、更に好ましくは $3 \sim 5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、前記 $\sin \theta$ -粘度曲線の勾配が好ましくは $-0.1 \sim 0$ の範囲、更に好ましくは $-0.05 \sim 0$ であるものが挙げられる。

前記ゼロ剪断粘度が、 $3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満であると、小径液滴、即ちサテライトが発生し、印刷品質が低下するおそれがある。一方、 $10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ を超えると、吐出しにくくなったり、吐出しても吐出速度が遅くなるため、やはり印刷品質が低下するおそれがある。

前記勾配が、 $-0.1$ 未満であると、インク滴の飛行安定性が得られないため、印刷品質が低下するおそれがある。一方、 $0$ を超えると、吐出不良等の吐出安定性に問題が生じるおそれがある。

#### <本発明の第2のインクセット>

本発明の第2のインクセットは、着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットにおいて、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、 $20^\circ\text{C}$ での流動特性が下記式(I)を満たすように設定されたことを特徴としている。

$$0.6 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=5} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3}}{\log 5 - \log 3} \leq 1 \quad \dots (I)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3} : \text{インクの剪断速度が、} 3 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=5} : \text{インクの剪断速度が、} 5 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$

先ず、前記式 (I) について第 1 図を用いて詳しく説明する。

第 1 図は、インク組成物の 20℃での流動特性曲線（静的粘弾特性曲線ともいう）の模式図であり、横軸に剪断速度（秒<sup>-1</sup>）の常用対数を、縦軸に剪断応力（Pa）の常用対数をとっている。

このように、剪断速度及び剪断応力を両対数目盛りでとると、ニュートン流動の場合は傾きが 1（Pa／秒<sup>-1</sup>）の直線となる。しかしながら、顔料や水に不溶もしくは難溶の染料を着色剤とし、着色剤が粒子（この粒子を、本明細書では着色剤粒子という）として存在するインク組成物は、非ニュートン流動となることが多く、グラフは曲線となり、その原因はインク組成物中での着色剤粒子間の相互作用であると考えられている。

よって、式 (I) 中の下記式 (I-1) は、下記式 (I-2) のように、点 A 及び点 B を定めれば、第 1 図においては、線分 AB の傾きであり、式 (I) は、線分 AB の傾きが 0.6（Pa／秒<sup>-1</sup>）～ 1（Pa／秒<sup>-1</sup>）であることを示している。

(I-1)

$$\frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=5} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3}}{\log 5 - \log 3}$$

(I-2)

$$A(\log 3, \log \sigma_{\dot{\gamma}=3})$$

$$B(\log 5, \log \sigma_{\dot{\gamma}=5})$$

より好ましくは、本発明の第2のインクセットは、着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットにおいて、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での流動特性が下記式(II)を満たすように設定される。

$$0.8 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=5} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3}}{\log 5 - \log 3} \leq 1 \quad \cdots (II)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3} : \text{インクの剪断速度が、} 3 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=5} : \text{インクの剪断速度が、} 5 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$

式(II)中の下記式(II-1)は、式(I)での説明と同様、点A及び点Bを前記のように定めれば、第1図においては、線分ABの傾きであり、式(II)は、線分ABの傾きが0.8(Pa/秒<sup>-1</sup>)～1(Pa/秒<sup>-1</sup>)であることを示している。

(II-1)

$$\frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=5} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3}}{\log 5 - \log 3}$$

特に好ましくは、本発明の第2のインクセットは、着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットにおいて、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃

での流動特性が下記式 (III) を満たすように設定される。

$$0.9 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=5} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3}}{\log 5 - \log 3} \leq 1 \quad \dots (III)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3} : \text{インクの剪断速度が、} 3 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=5} : \text{インクの剪断速度が、} 5 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$

式 (III) 中の下記式 (III-1) は、式 (I) での説明と同様、点 A 及び点 B を前記のように定めれば、第 1 図においては、線分 AB の傾きであり、式 (III) は、線分 AB の傾きが  $0.9 (\text{Pa}/\text{秒}^{-1}) \sim 1 (\text{Pa}/\text{秒}^{-1})$  であることを示している。

(III-1)

$$\frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=5} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3}}{\log 5 - \log 3}$$

このように、着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットにおいて、各インク組成物の  $20^\circ\text{C}$  での流動特性を前記式 (I) を満たすように、好ましくは前記式 (II) を満たすように、更に好ましくは前記式 (III) を満たすようにすることで、各インク組成物の吐出安定性、及び、各色間におけるインク吐出量のバラツキ抑制を高精度で達成することができ、得られる画像を極めて高画質なものとすることができる。

なお、線分 AB の傾きが  $0.6 (\text{Pa}/\text{秒}^{-1})$  よりも小さくなると、インク組成物中の間の相互作用（引力）が高まり、分散性が低下し、各インク組成物の吐出安定性の低下及び各色間におけるインク吐出量のバラツキが顕著となるので、高画質な画像を得ることが困難となる。なお、傾きが  $1 (\text{Pa}/\text{秒}^{-1})$  の場合はニュートン流動を示すため、線分 AB の傾きが  $1 (\text{Pa}/\text{秒}^{-1})$  を超えることは

ない。

ここで、インク組成物の20℃での流動特性（剪断速度と剪断応力との関係）は、回転粘度計を用いて測定される。回転粘度計は測定部の形状によって、二重円筒型、円錐－円板型、平行円板型等に分類されるが、特に二重円筒型と円錐－円板型を用いるのが好ましい。二重円筒型を用いた場合に、インク組成物の流動特性は、太い円筒と軸が一致するように細い円筒を吊り下げてできた円筒間の間隙にインク組成物を入れ、一定の角速度で円筒を回転させたときに生じるトルクから求められる。円錐－円板型を用いた場合のインク組成物の流動特性は、中心が同一の垂直軸に乗るように上下に水平に置かれた円錐と円板の間隙にインク組成物を入れて円板あるいは円錐板を一定の角速度で回転させたときに生じるトルクから求められる。

本発明の第2のインクセットにおいて着目している剪断速度は、3（秒<sup>-1</sup>）～5（秒<sup>-1</sup>）の範囲であることから、その範囲で精度の得られる粘度計を使用するのが好ましい。かかる粘度計としては、例えば、レオメトリックス社製のFluids Spectrometer RFS-2、Paar Physica社製のPHYSICA MCR300等が挙げられる。

本発明の第2のインクセットにおいては、前記式（I）、前記式（II）及び前記（III）において、着目している剪断速度は3（秒<sup>-1</sup>）～5（秒<sup>-1</sup>）の範囲にある。

そして、剪断速度が、それぞれ3（秒<sup>-1</sup>）、5（秒<sup>-1</sup>）であるときの剪断応力を測定することにより、図1における、線分ABの傾きは求められる。

#### <本発明の第3のインクセット>

本発明の第3のインクセットは、着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットであって、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での流動特性が下記式（IV）を満たすように設定されたことを特徴としている。



$$0.6 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}}{\log(4 \times 10^4) - \log(3 \times 10^4)} \leq 1 \quad \dots (IV)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}: \text{インクの剪断速度が、} 3 \times 10^4 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4}: \text{インクの剪断速度が、} 4 \times 10^4 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$

先ず、前記式 (IV) について第 2 図を用いて詳しく説明する。

第 2 図は、インク組成物の 20℃での流動特性曲線（静的粘弾特性曲線ともいう）の模式図であり、第 1 図と同様に、横軸に剪断速度（秒<sup>-1</sup>）の常用対数を、縦軸に剪断応力（Pa）の常用対数をとっている。

前述したように、剪断速度及び剪断応力を両対数目盛りでとると、ニュートン流動の場合は傾きが 1（Pa/秒<sup>-1</sup>）の直線となる。しかしながら、顔料や水に不溶もしくは難溶の染料を着色剤とし、着色剤が粒子として存在するインク組成物は、非ニュートン流動となることが多く、グラフは曲線となり、その原因はインク組成物中での着色剤粒子間の相互作用であると考えられている。

よって、式 (IV) 中の下記式 (IV-1) は、下記式 (IV-2) のように、点 C 及び点 D を定めれば、第 2 図においては、線分 CD の傾きであり、式 (IV) は、線分 CD の傾きが 0.6（Pa/秒<sup>-1</sup>）～1（Pa/秒<sup>-1</sup>）であることを示している。

(IV-1)

$$\frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}}{\log(4 \times 10^4) - \log(3 \times 10^4)}$$

(IV-2)

$$C (\log(3 \times 10^4), \log \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4})$$

$$D (\log(4 \times 10^4), \log \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4})$$

より好ましくは、本発明の第3のインクセットは、着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットにおいて、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での流動特性が下記式(V)を満たすように設定される。

$$0.8 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}}{\log(4 \times 10^4) - \log(3 \times 10^4)} \leq 1 \quad \dots (V)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}: \text{インクの剪断速度が、} 3 \times 10^4 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4}: \text{インクの剪断速度が、} 4 \times 10^4 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$

式(V)中の下記式(V-1)は、式(IV)での説明と同様、点C及び点Dを前記のように定めれば、第2図においては、線分CDの傾きであり、式(V)は、線分CDの傾きが0.8(Pa/秒<sup>-1</sup>)～1(Pa/秒<sup>-1</sup>)であることを示している。

(V-1)

$$\frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}}{\log(4 \times 10^4) - \log(3 \times 10^4)}$$

ここで、インク組成物の20℃での流動特性(剪断速度と剪断応力との関係)は、高圧細管式粘度計を用いて測定される。本発明の第3のインクセットにおい

て着目している剪断速度は、 $3 \times 10^4$  (秒<sup>-1</sup>)  $\sim$   $4 \times 10^4$  (秒<sup>-1</sup>) の範囲であり、かかる粘度計としては、例えば、アントンパール社製の高圧細管式粘度計 HVA 6 等が挙げられる。

特に好ましくは、本発明の第 3 のインクセットは、着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットにおいて、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での流動特性が下記式 (VI) を満たすように設定される。

$$0.9 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}}{\log(4 \times 10^4) - \log(3 \times 10^4)} \leq 1 \quad \cdots (VI)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}: \text{インクの剪断速度が、} 3 \times 10^4 \text{ (秒}^{-1}\text{) の時の剪断応力 (Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4}: \text{インクの剪断速度が、} 4 \times 10^4 \text{ (秒}^{-1}\text{) の時の剪断応力 (Pa)} \end{array} \right)$$

式 (VI) 中の下記式 (VI-1) は、式 (IV) での説明と同様、点 C 及び点 D を前記のように定めれば、図 2 においては、線分 CD の傾きであり、式 (VI) は、線分 CD の傾きが 0.9 (Pa/秒<sup>-1</sup>)  $\sim$  1 (Pa/秒<sup>-1</sup>) であることを示している。

(VI-1)

$$\frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}}{\log(4 \times 10^4) - \log(3 \times 10^4)}$$

本発明の第 3 のインクセットにおいては、前記式 (IV)、前記式 (V) 及び前記式 (VI) において、着目している剪断速度は、 $3 \times 10^4$  (秒<sup>-1</sup>)  $\sim$   $4 \times 10^4$  (秒<sup>-1</sup>) の範囲にある。

そして、剪断速度が、それぞれ  $3 \times 10^4$  (秒<sup>-1</sup>)、 $4 \times 10^4$  (秒<sup>-1</sup>) であるときの剪断応力を測定することにより、第 2 図における、線分 CD の傾きは求められる。

＜本発明の第４のインクセット＞

本発明の第４のインクセットは、着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットであって、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、 $20^{\circ}\text{C}$ での動的粘弾特性が下記式（VII）を満たすように設定されたことを特徴としている。

$$1.2 \leq \frac{\log G'_{\omega=0.8} - \log G'_{\omega=0.6}}{\log 0.8 - \log 0.6} \leq 2 \quad \cdots \text{(VII)}$$

$$\left( \begin{array}{l} G'_{\omega=0.6}: \text{インク組成物に対する印加周波数 } (\omega) \text{ が } \\ 0.6 \text{ rad/s の時の貯蔵剛性率 (Pa)} \\ G'_{\omega=0.8}: \text{インク組成物に対する印加周波数 } (\omega) \text{ が } \\ 0.8 \text{ rad/s の時の貯蔵剛性率 (Pa)} \end{array} \right)$$

先ず、前記式（VII）について第３図を用いて詳しく説明する。

第３図は、インク組成物の $20^{\circ}\text{C}$ での動的粘弾特性曲線の模式図であり、横軸に印加周波数 $\omega$ （rad/sec）の常用対数を、縦軸に貯蔵剛性率 $G'$ （Pa）の常用対数をとっている。

このように、印加周波数及び貯蔵剛性率を両対数目盛りでとると、ニュートン流動の場合は傾きが $2$ （Pa・sec/rad）の直線となる。しかしながら、顔料や水に不溶もしくは難溶の染料を着色剤とし、着色剤が粒子として存在するインク組成物は、非ニュートン流動となることが多く、グラフは曲線となり、その原因はインク組成物中での着色剤粒子間の相互作用であると考えられている。

よって、式（VII）中の下記式（VII-1）は、下記式（VII-2）のように、点E及び点Fを定めれば、第３図においては、線分EFの傾きであり、式（VII）は、線分EFの傾きが $1.2$ （Pa・sec/rad） $\sim 2$ （Pa・sec/rad）であることを示している。

(VII-1)

$$\frac{\log G'_{\omega=0.8} - \log G'_{\omega=0.6}}{\log 0.8 - \log 0.6}$$

(VII-2)

$$E(\log 0.6, \log G'_{\omega=0.6})$$

$$F(\log 0.8, \log G'_{\omega=0.8})$$

より好ましくは、本発明の第4のインクセットは、着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットにおいて、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での動的粘弾特性が下記式(VIII)を満たすように設定される。

$$1.6 \leq \frac{\log G'_{\omega=0.8} - \log G'_{\omega=0.6}}{\log 0.8 - \log 0.6} \leq 2 \quad \cdots (\text{VIII})$$

$$\left( \begin{array}{l} G'_{\omega=0.6}: \text{インク組成物に対する印加周波数}(\omega) \text{ が} \\ \quad 0.6 \text{ rad/sの時の貯蔵剛性率 (Pa)} \\ G'_{\omega=0.8}: \text{インク組成物に対する印加周波数}(\omega) \text{ が} \\ \quad 0.8 \text{ rad/sの時の貯蔵剛性率 (Pa)} \end{array} \right)$$

式(VIII)中の下記式(VIII-1)は、式(VII)での説明と同様、点E及び点Fを定めれば、第3図においては、線分EFの傾きであり、式(VIII)は、線分EFの傾きが1.6(Pa·sec/rad)~2(Pa·sec/rad)であることを示している。

(VIII-1)

$$\frac{\log G'_{\omega=0.8} - \log G'_{\omega=0.6}}{\log 0.8 - \log 0.6}$$

特に好ましくは、本発明の第4のインクセットは、着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットにおいて、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での動的粘弾特性が下記式 (IX) を満たすように設定される。

$$1.8 \leq \frac{\log G'_{\omega=0.8} - \log G'_{\omega=0.6}}{\log 0.8 - \log 0.6} \leq 2 \quad \dots (IX)$$

$$\left( \begin{array}{l} G'_{\omega=0.6}: \text{インク組成物に対する印加周波数 } (\omega) \text{ が} \\ \quad 0.6 \text{ rad/s の時の貯蔵剛性率 (Pa)} \\ G'_{\omega=0.8}: \text{インク組成物に対する印加周波数 } (\omega) \text{ が} \\ \quad 0.8 \text{ rad/s の時の貯蔵剛性率 (Pa)} \end{array} \right)$$

式 (IX) 中の下記式 (IX-1) は、式 (VII) での説明と同様、点E及び点Fを定めれば、第3図においては、線分EFの傾きであり、式 (IX) は、線分EFの傾きが1.8 (Pa・sec/rad) ~ 2 (Pa・sec/rad) であることを示している。

(IX-1)

$$\frac{\log G'_{\omega=0.8} - \log G'_{\omega=0.6}}{\log 0.8 - \log 0.6}$$

このようなインク組成物は、例えば第4図に示す粘弾性測定装置1を使用してインク組成物の動的粘弾特性を測定することにより得られる。

すなわち、測定装置1は、被験液体2を収納し、かつ被験液体溜3に連通し、恒温装置4に囲まれた、半径 $a$ および長さ $L$ の精密測定管5を備えてなり、管5中の被験液体2には、薄膜6を介して図示しない振動装置により周波数 $\omega$ の振動が与えられる。この振動により振動流動する被験液体2に印加される圧力 $P$ および体積流量 $U$ は、センサ手段7により測定される。精密測定管壁でのせん断応力 $\tau$ は圧力 $P$ に正比例し、またせん断歪み $\gamma$ 並びにせん断速度 $\dot{\gamma}$ は体積流量 $U$ に正比例する。従って、圧力数 $P$ と体積流量 $U$ から試料液体のせん断応力 $\tau$ 、せん断歪み $\gamma$ 、せん断速度 $\dot{\gamma}$ を計算することができる。

$$\text{せん断応力: } \tau \sim P (a / 2 L)$$

$$\text{せん断速度: } \dot{\gamma} \sim U (4 \pi a^3)$$

$$\text{せん断歪み: } \gamma = \dot{\gamma} / 2 \pi \omega$$

(式中、 $a$ は測定管の半径、 $L$ は測定管の高さ、 $\omega$ は周波数を示す)

これらの計算値から、各印加周波数 $\omega$ におけるインク組成物の粘性および弾性（または貯蔵および損失剛性率）が得られる。

また、せん断歪みは上記測定中、一定の値を維持すればよく、典型的には、0.1～10程度の範囲内で、好ましくは0.1～5の程度の範囲内で一定値であればよい。せん断歪みがかかる範囲内の値で一定であれば、せん断歪みによる動的粘弾性特性は線形性を有することになる。線形性を有することにより純粋に動的粘弾性関数（ $G'$ 、 $G''$ 、 $\eta'$ 、 $\eta''$ 、 $\tan \delta$ ）の周波数の依存性のみを知ることができる。

本発明の第4のインクセットにおけるインク組成物の調製においては、インク組成物の動的粘弾特性を印加周波数（ $\omega$ ）の下で測定する際、せん断歪みを一定として印加周波数を変動させる。この時、印加周波数（ $\omega$ ）は、0.01～10 rad/sec程度の範囲内、好ましくは0.1～10 rad/sec程度の範

囲内で変動させる。

印加周波数 ( $\omega$ ) を上記範囲内 (低周波数) で変動させてインク組成物の動的粘弾特性を測定し、その測定値から算出されるインク組成物の貯蔵剛性率 ( $G'$ ) と印加周波数 ( $\omega$ ) との関係を二次元座標軸に表わすと、着色剤粒子間に相互作用がある場合等においては、第3図に示されるように傾きが平坦となる傾向があり、そのインク組成物の状態を特定することが可能となる。

インク組成物の動的粘弾特性の測定は、上記の測定器以外で、円錐－円板型の粘弾性測定装置によっても行うことができる。本装置は、中心が同一の垂直軸に乗るように上下に水平に置かれた円錐と円板の間隙にインク組成物を入れて円板あるいは円錐板を所定の振れ角で所定の印加周波数で反復運動させたときに生じるトルクを検出し、下記式より剪断応力  $\tau$ 、剪断速度  $\dot{\gamma}$  を計算することができる。

$$\text{剪断応力 (Shear Stress): } \tau = 3M / (2\pi R^3)$$

$$\text{剪断速度 (Shear rate): } \dot{\gamma} = \Omega / \theta$$

(式中、Mはトルク (torque)、Rは円板半径、 $\Omega$ は角速度、 $\theta$ は円錐角 (cone angle))

これらの計算値から、角印加周波数 ( $\omega$ ) における貯蔵剛性率および損失剛性率が得られる。

上記の動的粘弾特性の測定のための装置は市販されているものを利用することが可能であるが、例えば、Paar Physica社製のPHYSICA MCR300等が利用できる。測定は応力制御によって行い、線形性を有する範囲で動的粘弾性関数 ( $G'$ 、 $G''$ 、 $\eta'$ 、 $\eta''$ 、 $\tan \delta$ ) の周波数依存性を求める。

本発明の第4のインクセットに使用するインク組成物において、動的粘弾特性の測定装置は上記基本原理に立つ限り特に限定されないが、動的粘弾特性の測定のための装置は市販されており、これら市販の装置を利用することも可能である。例えば、円錐－円板型の粘弾性測定装置として、Paar Physica社製のPHYSICA MCR300等や、キャピラリー型粘弾性測定装置として、VILASTIC SCIENTIFIC社のVILASTICV-E SY



STEM、およびPaar Physica社のDCR等を利用することが可能である。

以上、本発明の第1～第4のインクセットの技術的特徴について説明したが、複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での流動特性または動的粘弾特性を上述した範囲内とするには、以下に詳述するインク組成物の各構成成分の種類・組成比を適宜調整することにより達成される。

#### <本発明のインクセットの実施形態>

次に、本発明の第1～第4のインクセットに共通な実施の形態について説明する。

本発明のインクセットは、前述したように、着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備している。

先ず、インク組成物の着色剤について詳述する。

着色剤としては、第一に、所望の色を発色し得る、無機顔料や有機顔料等の顔料、分散染料や油溶性染料等の水に不溶もしくは難溶の染料を挙げることができる。

ここで、無機顔料としては、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック等を使用できる。また、有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む。）、多環式顔料（フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキササン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラノン顔料など）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどが使用できる。更に詳しくは、黒インクとして使用される顔料として、以下のカーボンブラックが例示される。三菱化学製の No.2300, No.900, MCF88, No.33, No.40, No.45, No.52, MA7, MA8, MA100, No2200B 等が、コロンビア社製の Raven5750, Raven5250, Raven5000, Raven3500, Raven1255, Raven700 等が、キャボット社製の Regal 400R, Regal 330R, Rega 1660R, Mogul L, Monarch 700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300,

Monarch 1400 等が、デグッサ社製の Color Black FW1, Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Color Black FW200, Color Black S150, Color Black S160, Color Black S170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140U, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, Special Black 4 等が使用できる。イエローインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Yellow 1, C.I.Pigment Yellow 2, C.I.Pigment Yellow 3, C.I.Pigment Yellow 12, C.I.Pigment Yellow 13, C.I.Pigment Yellow 14, C.I.Pigment Yellow 16, C.I.Pigment Yellow 17, C.I.Pigment Yellow 73, C.I.Pigment Yellow 74, C.I.Pigment Yellow 75, C.I.Pigment Yellow 83, C.I.Pigment Yellow 93, C.I.Pigment Yellow 95, C.I.Pigment Yellow 97, C.I.Pigment Yellow 98, C.I.Pigment Yellow 114, C.I.Pigment Yellow 128, C.I.Pigment Yellow 129, C.I.Pigment Yellow 151, C.I.Pigment Yellow 154 等が挙げられる。また、マゼンタインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Red 5, C.I.Pigment Red 7, C.I.Pigment Red 12, C.I.Pigment Red 48(Ca), C.I.Pigment Red 48(Mn), C.I.Pigment Red 57(Ca), C.I.Pigment Red 57:1, C.I.Pigment Red 112, C.I.Pigment Red 123, C.I.Pigment Red 168, C.I.Pigment Red 184, C.I.Pigment Red 202 等が挙げられる。シアンインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Blue 1, C.I.Pigment Blue 2, C.I.Pigment Blue 3, C.I.Pigment Blue 15, C.I.Pigment Blue 15:3, C.I.Pigment Blue 15:34, C.I.Pigment Blue 16, C.I.Pigment Blue 22, C.I.Pigment Blue 60, C.I.Vat Blue 4, C.I.Vat Blue 60 等が挙げられる。ただし、これらに限定されるものではない。

インク組成物中の顔料の含有量は、0.1～25重量%の範囲が好ましく、より好ましくは0.5～10重量%の範囲である。

また、水に不溶もしくは難溶の染料としては、分散染料、油溶性染料、染料キレート（塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）が挙げられる。

インク組成物中の水に不溶もしくは難溶の染料の含有量は、0.1～25重量%の範囲が好ましく、より好ましくは0.5～10重量%の範囲である。

着色剤としては、第二に、例えば、カルボニル基、カルボキシ基、ヒドロキ

シル基、スルホン基、スルホン酸基及びこれらの塩のうち、少なくとも一種の官能基を有することにより、表面を親水化処理した自己分散型顔料を好適に挙げることができ、このような自己分散型顔料は、分散剤なしに水に分散可能となる。

また、自己分散型顔料は、本発明において好ましく用いられる後述のノニオン界面活性剤としての式(6)で表されるアセチレングリコール化合物や、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジェチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル類と共に使用しても安定である。

かかる自己分散型顔料は、例えば、真空プラズマなどの物理的処理や次亜塩素酸、スルホン酸などによる酸化処理等の化学的処理によって親水性の官能基またはこれを含んだ分子を顔料の表面に導入することによって得ることができる。具体的には、カルボキシル基やヒドロキシル基を導入する酸化処理として、オゾン、硝酸、過酸化水素、次亜ハロゲン酸、窒素酸化物、及びフッ素ガス等の酸化剤による液相又は気相酸化処理等が挙げられる。スルホン酸基を導入するスルホン化処理には、硫酸、発煙硝酸、スルホン化ピリジン酸、スルファミン酸、三酸化硫黄、クロロ硫酸、アミド硫酸等によるスルホン化剤による処理が挙げられる。また、これらの酸化剤、スルホン化剤は、それぞれ単独又は二種類以上を混合して用いてもよい。

本発明においては、顔料粒子表面に導入される官能基の種類は単一であっても良いし、複数種であっても良い。導入される官能基の種類やその量は、処理された顔料のインク組成物中での分散安定性、色濃度等を考慮しながら適宜決定される。上記の自己分散型顔料は、例えば、特開平8-3498号公報に記載された方法によって得ることができる。この公報に記載された方法によって得られたカーボンブラックの自己分散型顔料は、その表面活性水素含有量が1.5～2.5 mmol/gと高い値を示す。

着色剤としては、第三に、マイクロカプセル化顔料を挙げることができ、本発明のインクセットにおいて、マイクロカプセル化顔料の使用は、特に好ましい。

このようなマイクロカプセル化顔料は、公知の物理的機械的手法または化学的

手法で製造される。さらに詳しくは、相分離法（コアセルベーション）、液中乾燥法（界面沈殿法）、スプレードライイング法、バンコーティング法、液中硬化被覆法、界面重合法、in situ 法、超音波法等を特に制限されずに用いることができる。本発明においては、マイクロカプセル化顔料として特開平 9-151342 号公報に記載されているアニオン性マイクロカプセル化顔料を用いることができる。また、本発明において用いるマイクロカプセル化顔料は特開平 10-316909 号公報に記載されている方法によっても得ることができる。

前記マイクロカプセル化顔料としては、顔料を高分子化合物により被覆したものが好ましい。

前記高分子化合物としては、ビニル系重合体、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、アミノ系重合体、含珪素ポリマー、含硫黄ポリマー、含フッ素ポリマー及びエポキシ樹脂等の一種以上を主成分とするものが好ましく用いられる。

また、前記重合体として、架橋反応基及び親水性基を有する高分子化合物と架橋剤とを少なくとも含む有機相で顔料を包含した後に、架橋反応を行うことにより得られた架橋構造を有する高分子化合物も好ましく用いられる。

更に、前記高分子化合物として、重合性基、疎水性基及び親水性基を有する重合性界面活性剤とモノマーとを重合して得られた高分子化合物も好ましく用いられる。ここで、前記重合性基は、不飽和炭化水素基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロベニル基、ビニリデン基、及びビニレン基等が挙げられ、これらは一種以上で使用する。また、前記親水性基は、スルホン基、スルホン酸基、カルボキシル基、カルボニル基、ヒドロキシル基及びこれらの塩等の一種以上が好ましく用いられる。また、前記モノマーとしては、架橋性モノマーを含むものが好ましく用いられる。

本発明においては、前記マイクロカプセル化顔料として、特に、下記する顔料を、下記する高分子化合物で被覆してなり、下記の平均粒子径を有するもの等が好ましく用いられる。

かかる顔料としては、ブラックインクはカーボンブラックを、シアンインクは

C.I.Pigment Blue 15:1, C.I.Pigment Blue 15:3, C.I.Pigment Blue 15:4 を、マゼンタインクは C.I.Pigment Red 122, C.I.Pigment Red 146, C.I.Pigment Red 169, C.I.Pigment Red 81:2, C.I.Pigment Red 176, C.I.Pigment Red 184, C.I.Pigment Red 185, C.I.Pigment Red 202, C.I.Pigment Red 208, C.I.Pigment Red 57:1, C.I.Pigment Violet 32, C.I.Pigment Violet 19 を、イエローインクは C.I.Pigment Yellow 73, C.I.Pigment Yellow 109, C.I.Pigment Yellow 110, C.I.Pigment Yellow 128, C.I.Pigment Yellow 129, C.I.Pigment Yellow 138, C.I.Pigment Yellow 150, C.I.Pigment Yellow 151, C.I.Pigment Yellow 154, C.I.Pigment Yellow 155, C.I.Pigment Yellow 180, C.I.Pigment Yellow 185 等から選択される一種以上が好ましい。

また、高分子化合物は、ビニル系高分子化合物、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、アミノ系高分子化合物、含珪素ポリマー、含硫黄ポリマー、含フッ素ポリマー及びエポキシ樹脂等からなるものであり、これらから選択される。ビニル系高分子化合物としては、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、スチレンー(メタ)アクリル酸共重合体、スチレンー(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレンー(メタ)アクリル酸エステルー(メタ)アクリル酸共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸エステルーマレイン酸共重合体、スチレンーイタコン酸共重合体、スチレンーイタコン酸エステルーイタコン酸共重合体、スチレンー(メタ)アクリル酸エステルーイタコン酸共重合体、スチレンーフマル酸共重合体、スチレンーフマル酸エステルーフマル酸等が挙げられる。

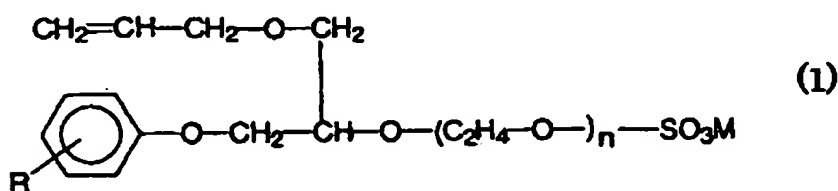
前記顔料に前記高分子化合物を被覆してなるマイクロカプセル化顔料の平均粒子径は、400nm以下が好ましく、さらに好ましくは200nm以下が好ましい。

マイクロカプセル化顔料は、前記の方法で製造したものであれば何れのものも使用できるが、特に好ましくは、重合性界面活性剤を用いて乳化重合法によって高分子化合物で顔料を被覆する方法、例えば、特開平5-320276号公報、特開平10-316909号公報に開示された方法で得られるマイクロカプセル化顔料としての、顔料の水系ディスパーションを用いるのが良い。この場合、イ

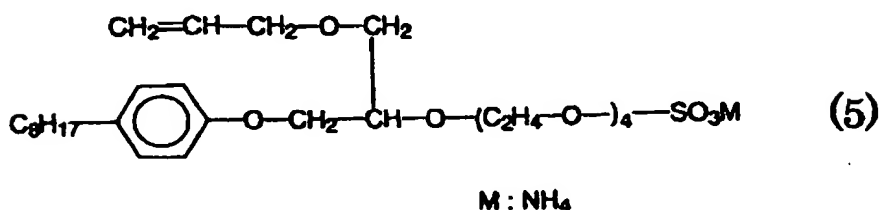
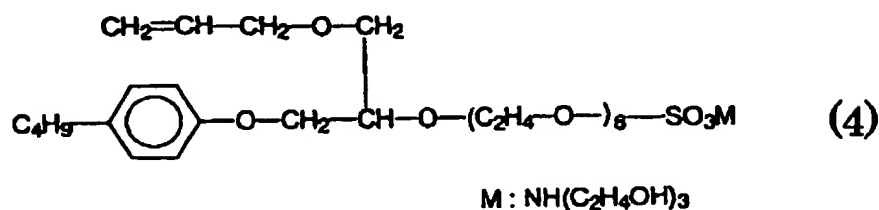
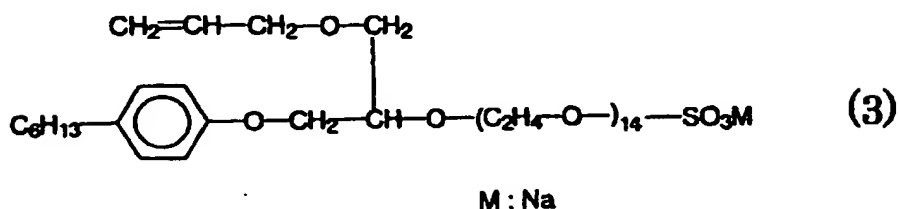
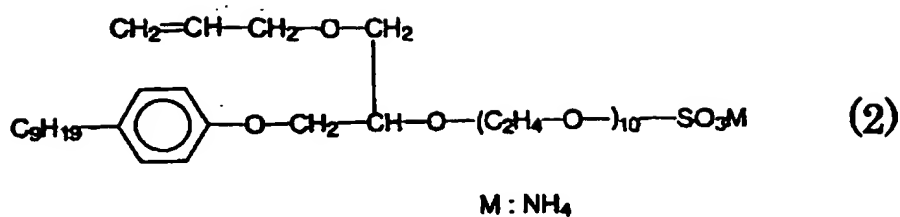
ンク組成物の20℃での流動特性および動的粘弾特性を、第1～第3のインクセットにおける前述の流動特性および第4のインクセットにおける前述の動的粘弾特性を満たすように容易に調整することができる。

ここでいう顔料の水系ディスパージョンとは、顔料を、アニオン性及びノニオン性の両方の親水性を有する重合性界面活性剤と、モノマーとの重合体により包含した顔料の微小かつ安定なカプセル化粒子である。「顔料の水系ディスパージョン」は、顔料の微小かつ安定なカプセル化粒子が水性媒体において安定に分散しているものである。アニオン性及びノニオン性の両方の親水性を有する重合性界面活性剤は、顔料粒子の表面に吸着し、その後の重合条件下でも分散安定性（即ち粒子同士の凝集を防止することができる）に優れているため、カプセル化粒子を形成することが容易である点で有利である。

また、顔料の水系ディスパージョンに用いられるアニオン性及びノニオン性の両方の親水性を有する重合性界面活性剤としては、下記の式（1）で表される化合物が好ましい。尚、下記式（1）で表される重合性界面活性剤は、特開平5-320276号公報、特開平10-316909号公報において開示されているものである。



上記式（1）におけるRとnとの値を適宜調整することによって、顔料表面の親水性または疎水性の度合いに対応させることが可能である。式（1）で表される好ましい重合性界面活性剤は、具体的には下記の式（2）～（5）によって表される化合物が挙げられる。これらは単独又は二種以上の混合物として使用されてよい。尚、重合性界面活性剤は単独重合させることもできるが、共重合体にすることが好ましい。



重合性界面活性剤の添加量は、顔料に対して、10～150重量%程度の範囲が好ましく、より好ましくは20～100重量%程度の範囲である。10重量%以上の添加量とすることで、インク組成物の分散安定性を向上することが可能となる。また、150重量%以下の添加量とすることで、顔料との未吸着な重合性界面活性剤の発生を抑制し、そしてカプセル粒子以外にポリマーが発生することを防止でき、その結果、インク組成物の吐出安定性を良好にすることができる。

また、重合性界面活性剤とともに用いられるモノマーとしては、重合性界面活

性剤と共重合性の高いものであれば何れのものも用いることができる。しかしながら、前記式(1)で表される重合性界面活性剤は電子供与性の高いモノマーであるため、用いるモノマーとしては電子受容性の高いモノマーが好ましい。電子受容性の高いモノマーの具体例としては、アクリロニトリル、フマロニトリル、フマル酸ジブチルエステルのようなフマル酸ジエステル；マレイン酸ジブチルエステルのようなマレイン酸ジエステル；N-フェニルマレイミドのようなマレイミド類；並びにシアン化ビニリデンなど；が挙げられる。これらは単独又は二種以上の混合物として使用されてもよい。

モノマーの添加量は、重合性界面活性剤に対して、2～15モル比程度の範囲が好ましく、より好ましくは3～12モル比程度の範囲が好ましい。2モル比以上の添加量とすることにより、形成されるカプセル化顔料粒子は水性媒体中において分散安定性に優れたものとなる。また、15モル比以下の添加量とすることで、モノマーは重合性界面活性剤吸着層に十分溶解することができ、水に不溶性のポリマーの発生を抑制したり、また相対的にイオン性反発基の量が減少するのを抑制することができるので、インク組成物の分散安定性を高めることができる。

また、ここで用いられる重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、2,2-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、または4,4-アゾビス(4-シアノ吉草酸)などが挙げられる。

このようなマイクロカプセル化顔料は、以下の方法で得られる。超音波発生器、攪拌機、及び温度調整器を備えた反応容器に、顔料と、分子中にラジカル重合性の二重結合を有する重合性界面活性剤(特公昭49-46291号公報、特公平1-24142号公報、特開昭62-104802号公報、特開昭62-221431号公報、特開昭62-34974号公報、特開昭55-11525号公報、特公昭46-34898号公報、特開昭51-30284号公報等に記載されている重合性界面活性剤)とを水に加えて超音波を所定時間照射して粉碎処理を行う。この工程においては、超音波発生器を用いる他に、ボールミル、ローミル、アイガーミル等の一般的な分散機を用いることもできる。次いで、分子中



にラジカル重合性の二重結合を有する共重合性モノマーと、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性重合性開始剤とを更に添加して所定の重合温度で重合反応を行う。

上記方法で得られるマイクロカプセル化顔料は、顔料粒子が高分子化合物で完全に被覆されている（欠陥部分がない）とともに、かかる高分子化合物の構造中の親水性基が粒子表面に規則正しく水相に向かって配向していると考えられ、高い分散安定性を有する。かかるマイクロカプセル化顔料を使用することにより、インク組成物の20℃での流動特性および動的粘弾特性を、第1～第3のインクセットにおける前述の流動特性および第4のインクセットにおける前述の動的粘弾特性を満たすように容易に調整することができる。

マイクロカプセル化顔料が、架橋反応性基と親水性基とを有する前述の高分子化合物と架橋剤とを少なくとも含む有機相で色材を包含した後に架橋反応をおこなうことによって得られた架橋構造を有する高分子化合物で被覆されたものを用いることもできる。かかるマイクロカプセル化顔料は、色材を架橋反応性基と親水性基とを有する高分子化合物を用いて転相乳化することによって被覆し、さらに架橋剤と架橋反応を行うことで得ることができる。詳しくは、有機溶媒中に色材と架橋反応性基と親水性基とを有する高分子化合物と架橋剤を添加して得た溶液または分散液に中和剤と必要によっては界面活性剤（界面活性剤は反応性界面活性剤を使用するのが好ましい。）を加えて得た混合液を有機溶媒相とし、有機溶媒相または水のいずれか一方を攪拌しながら、該有機溶媒相に水を投入するか、または、水中に該有機溶媒相を投入することによって転相乳化させて、色材を架橋反応性基と親水性基とを有する高分子化合物と架橋剤とからなる有機相で内包させる。この際に、架橋反応を引き起こす触媒は、有機溶媒相と水相の何れに添加してもよいが、かかる触媒が油溶性のものであれば有機溶媒相に、水溶性であれば水相に添加するのが好ましい。次いで、架橋反応が起こる所定の温度で所定時間、架橋反応を行った後に、蒸留法や減圧蒸留法等の一般的な方法で有機溶媒を留去して、架橋構造を有する高分子化合物で色材を包含した着色剤が水相中に分散した分散液を得ることができる。

上記の高分子化合物の親水性基は、スルホン基、スルホン酸基、カルボキシル

基、およびこれらの塩が挙げられ、これらから選択される。また、上記の高分子化合物の架橋反応性基は、グリシジル基、イソシアネート基、水酸基、カルボキシル基、不飽和炭化水素基等が挙げられ、これらから選択される。不飽和炭化水素基としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロベニル基、ビニリデン基、ビニレン基が挙げられ、これらから選択される。

好ましい態様としては、高分子化合物として、ビニル系高分子化合物、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体が用いられる。かかる高分子化合物は、スルホン基、スルホン酸基、カルボキシル基、およびこれらの塩からなる群から選ばれる1個以上の親水性基を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーと、グリシジル基、イソシアネート基等の架橋反応性基を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーと、これらのモノマーと共重合し得るモノマーとを、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、クメンパーヒドロキシド、アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の過酸化物やアゾビスイソブチルニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル等のアゾ化合物等の重合開始剤の存在下で脂肪族炭化水素系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、非プロトン系溶剤などの溶媒中で溶液重合を行うことによって得ることができる。溶液重合の際には、さらに重合連鎖移動剤を添加しても良い。

重合連鎖移動剤としては、例えば、オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*tert*-ドデシルメルカプタン、*n*-ヘキサデシルメルカプタン、*n*-テトラデシルメルカプタン、*tert*-テトラデシルメルカプタンなどのメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドなどのキサントゲンジスルフィド類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィドなどのチウラムジスルフィド類；四塩化炭素、臭化エチレンなどのハロゲン化炭化水素類；ペンタフェニルエタンなどの炭化水素類；及びアクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコレート、ターピノーレン、 $\alpha$ -テルピネン、 $\gamma$ -テルピネン、ジベン

テン、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー（2，4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンが50重量部以上のものが好ましい）、さらに9,10-ジヒドロアントラセン、1，4-ジヒドロナフタレン、インデン、1，4-シクロヘキサジエン等の不飽和環状炭化水素化合物；キサンテン、2，5-ジヒドロフラン等の不飽和ヘテロ環状化合物等が挙げられる。これらは、単独でも2種以上を組み合わせて使用してもよい。

重合は、通常30～100℃、好ましくは50～80℃で1～10時間行われ、使用するラジカル重合開始剤、モノマー、溶剤の種類などにより適宜選定される。また、重合は、窒素等の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。重合後、反応液から再沈澱、溶剤留去など、公知の方法により共重合体を単離することができる。また、得られた共重合体は、再沈澱、膜分離、クロマトグラフ法、抽出法などにより、未反応のモノマー等を除去して精製することができる。このようにして得られる高分子化合物の重量平均分子量は、色材を包含する容易さと架橋の容易さの観点から、1000～50000が好ましく、さらに好ましくは1000～30000であることが好ましい。

親水性基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、カルボキシル基を有するアクリルモノマーとして、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、イタコン酸、フマル酸等が挙げられる。これらの中でもアクリル酸、および、メタクリル酸が好ましい。スルホン酸基を有する(メタ)アクリルモノマーとしては、例えば、スルホエチルメタクリレート、ブチルアクリルアミドスルホン酸等が挙げられる。ホスホン基を有する(メタ)アクリルモノマーとしては、例えば、ホスホエチルメタクリレート等が挙げられる。

架橋反応性基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、ブロックイソシアネート基を有する重合性モノマー、エポキシ基を有するモノマー、1，3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基を有するモノマー等が挙げられる。ブロックイソシアネート基を有する重合性モノマーとしては、例えば、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートなどのイソシアネート基を有する重合性モノマーに公知のブロック剤を付加反応させることによって容易に得ることができ

る。また、水酸基およびカルボキシル基を有するビニル系共重合体に、イソシアネート基とブロックイソシアネート基とを有する化合物を付加反応することによっても製造することが可能である。エポキシ基を有するモノマーとしては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、脂環式エポキシ基を有する（メタ）アクリレートモノマーなどが挙げられる。1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基を有するモノマーとしては、例えば、1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イルメチル（メタ）アクリレート、1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イルメチルビニルエーテルなどが挙げられる。

これらのモノマーと共重合し得るモノマーとしては、以下のものが挙げられる。例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-プロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸-t-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸-n-オクチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-n-プロピル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-t-ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸-n-オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ベンジル等の（メタ）アクリル酸エステル；ステアリン酸とグリシジルメタクリレートの付加反応物の油脂肪酸とオキシラン構造を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーとの付加反応物；炭素原子数3以上のアルキル基を含むオキシラン化合物と（メタ）アクリル酸との付加反応物；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン系モノマー；イタコン酸ベンジルやイタコン酸エチル等のイタコン酸エステル；マレイン酸ジメチルやマレイン酸ジエチル等のマレイン酸エステル；フマル酸ジメチルやフマル酸ジエチル等のフマル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸アミノプロピル、アクリル酸メチルアミノエチル、アクリル酸メチルアミノプロピル、アクリル酸エチルアミノエチル、アクリル酸エチルアミノプロピル、アクリル酸アミノエチル

アミド、アクリル酸アミノプロピルアミド、アクリル酸メチルアミノエチルアミド、アクリル酸メチルアミノプロピルアミド、アクリル酸エチルアミノエチルアミド、アクリル酸エチルアミノプロピルアミド、メタクリル酸アミド、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸メチルアミノエチル、メタクリル酸メチルアミノプロピル、メタクリル酸エチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸アミノエチルアミド、メタクリル酸アミノプロピルアミド、メタクリル酸メチルアミノエチルアミド、メタクリル酸メチルアミノプロピルアミド、メタクリル酸エチルアミノエチルアミド、メタクリル酸エチルアミノプロピルアミド、アクリル酸ヒドロキシメチル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシメチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、N-メチロールアクリルアミド、アリルアルコール等が挙げられる。

架橋剤は、前記高分子化合物の架橋反応性基と反応して架橋するものであって、前記高分子化合物の架橋反応性基と反応する官能基を分子構造中に少なくとも2個以上有するものが用いられる。前記高分子化合物の架橋反応性基がグリシジル基である場合は、アミノ基、カルボキシル基、水酸基、N-メチロール基、N-メチロールエーテル基から選ばれる1種以上の官能基を2個以上有する化合物を用いるのが好ましく、例えば、エチレンアミン族、N-アミノエチルピペラジン、メタキシレンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ポリアミド等の脂肪族アミン類；パラメンタンジアミン、メソホロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、2-エチル-4-メチルイミダゾール等の環状脂肪族アミン類；メタフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド等の芳香族アミン類；無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ナジック酸無水物等の酸無水物類等が挙げられる。

前記高分子化合物の架橋反応性基がイソシアネート基である場合は、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、メルカプト基から選ばれる1種以上の官能基を2個以上有する化合物を用いるのが好ましく、例えば、ポリエーテルポリオール、ポ

リテトラメチレンエーテルグリコール、アルキレンオキサイド共重合ポリオール、エポキシ樹脂変成ポリオール、ラクトン系ポリエステルポリオール、縮合系ポリエステルポリオール、ポリカーボネートジオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、含リンポリオール、ハロゲン含有ポリオール等のポリオール類；ポリエーテルポリアミン、ポリテトラメチレンエーテルジアミン、アルキレンオキサイド共重合ポリアミン、エポキシ変成ポリアミン、縮合系ポリエステルポリアミン、ポリカーボネートポリアミン、アクリルポリアミン等のポリアミン類；ポリエーテルポリチオール、ポリテトラメチレンエーテルジチオール、アルキレンオキサイド共重合ポリチオール、エポキシ樹脂変成ポリチオール、ラクトン系ポリエステルポリチオール、縮合系ポリエステルポリチオール、ポリカーボネートジチオール、アクリルポリチオール、ポリブタジエンポリチオール、含リンポリチオール、ハロゲン含有ポリチオール等のポリチオール類等が挙げられる。

前記高分子化合物の架橋反応性基が水酸基である場合は、グリシジル基，イソシアネート基から選ばれる1種以上の官能基を2個以上有する化合物を用いるのが好ましい。

前記高分子化合物の架橋反応性基が不飽和炭化水素基である場合は、ビニル基，アリル基，アクリロイル基，メタクリロイル基，プロベニル基，ビニリデン基，ビニレン基から選ばれる1種以上の不飽和炭化水素基を2個以上有する化合物を用いるのが好ましく、例えば、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、アリルアクリレート、ビス（アクリロキシエチル）ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ビス（アクリロキシネオペンチルグリコール）アジベート、1，3-ブチレングリコールジアクリレート、1，6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2-ヒドロキシー1，3-ジアクリロキシプロパン、2，2-ビス〔4-（アクリロキシ）フェニル〕プロパン、2，2-ビス〔4-（アクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、2，2-ビ

ス〔4-（アクリロキシエトキシ・ジエトキシ）フェニル〕プロパン、2，2-ビス〔4-（アクリロキシエトキシ・ポリエトキシ）フェニル〕プロパン、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、1，4-ブタンジオールジアクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパントトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、テトラプロモビスフェノールAジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、1，3-ブチレングリコールジメタクリレート、1，4-ブタンジオールジメタクリレート、1，6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシ-1，3-ジメタクリロキシプロパン、2，2-ビス〔4-（メタクリロキシ）フェニル〕プロパン、2，2-ビス〔4-（メタクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、2，2-ビス〔4-（メタクリロキシエトキシジエトキシ）フェニル〕プロパン、2，2-ビス〔4-（メタクリロキシエトキシポリエトキシ）フェニル〕プロパン、テトラプロモビスフェノールAジメタクリレート、ジシクロペンタニルジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタメタクリレート、ジトリメチロールプロパントトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリグリセロールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリス（メタクリロキシエチル）イソシアヌレート、アリルメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート等が挙げられる。

前記架橋剤は、架橋反応性基と親水性基を有する高分子化合物に対して重量比で0.01～0.1の範囲で有機溶媒相に添加するのが好ましい。0.01未満の場合は長期での粘度の上昇、ノズルの目詰まり、吐出安定性不良等が起こるため好ましくない。また、0.1を超すと耐擦性の低下、粒子径の増大等が起こるため好ましくない。

架橋反応に用いる触媒は、反応を引き起こすか、あるいは促進する効果のある化合物であれば良い。前記高分子化合物の架橋反応性基が不飽和炭化水素基であって、架橋剤にビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロベニル基、ビニリデン基、ビニレン基から選ばれる1種以上の不飽和炭化水素基を2個以上有する化合物を用いる場合には、 $\alpha$ -ブチルパーオキシベンゾエート、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシド、クメンパーヒドロキシド、アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の過酸化物やアゾビスイソブチルニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサノカルボニトリル等のアゾ化合物の油溶性ラジカル重合開始剤と過硫酸カリウム、過硫酸アシモニウム、過硫酸ナトリウムの水溶性ラジカル重合開始剤の何れも使用することができる。なお、触媒の添加量は、適宜決定される。

有機溶媒相に用いる有機溶媒は、特に限定されるものでなく、少なくとも前記の架橋反応性基と親水性基とを有する高分子化合物を溶解するものであればよい。有機溶媒の留去の容易さを考慮すると低沸点の有機溶剤が好ましい。例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶剤、酢酸エチル等のエステル系有機溶剤、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系有機溶剤、ベンゼン等の芳香族炭化水素系有機溶剤などが挙げられる。

架橋反応性基と親水性基とを有する高分子化合物は、色材に対して重量比で0.3～1.5の範囲で適宜決定されるが、着色剤の平均粒子径が400nm以下、好ましくは200nm以下で、製造後の水相中の架橋反応性基と親水性基とを有する高分子化合物に由来する水溶性物質が1000ppm以下となるように調整し決定するのが好ましい。

有機溶媒中に色材と架橋反応性基と親水性基とを有する高分子化合物と架橋剤を少なくとも含有する混合液は、色材をビーズミル、ロールミル、サンドミル等



の種々の分散機を用いて、前記の架橋反応性基と親水性基とを有する高分子化合物を溶解した有機溶媒相中に分散し、ついで、架橋剤、場合によっては油溶性の触媒を溶解するという方法、あるいは、水に色材を分散化した状態のもの（例えば、顔料のウェットケーキ）を各種分散機で架橋反応性基と親水性基とを有する高分子化合物中にフラッシングして分散し、ついで架橋剤と場合によっては油溶性の触媒を溶解ないしは分散するという方法などが挙げられる。顔料の分散性を上げる目的で、一般的に分散剤や界面活性剤が使用されるが、本発明においては、重合性界面活性剤が好ましく用いられる。なお、ここで言う反応性界面活性剤とは、後記する重合性界面活性剤と同様のものである。該重合性界面活性剤は、架橋反応性基と親水性基とを有する高分子化合物もしくは架橋剤と反応するものが使用される。なお、得られる着色剤を微細化するには、転相乳化の際に超音波を照射しながら行うのが好ましい。

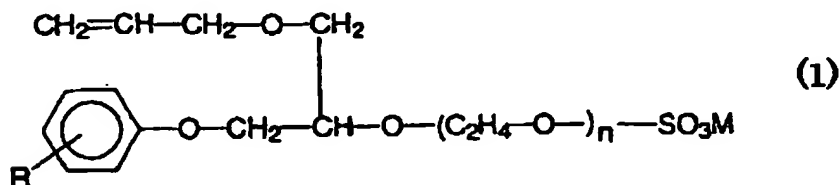
また、マイクロカプセル化顔料として、顔料を重合性基と疎水性基と親水性基とを有する重合性界面活性剤と、モノマーとの高分子化合物により被覆されたものを用いるのが好ましい。

重合性界面活性剤は、分子中に疎水性基と親水性基と重合性基を有するものであって、親水性基は、スルホン基、スルホン酸基、カルボキシル基、カルボニル基、およびこれらの塩からなる群から選択されるアニオン性基を少なくとも有する。また、重合性基は不飽和炭化水素基であって、さらに詳しくは、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロベニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から選択されるものであることが好ましい。かかる重合性界面活性剤の具体的な例としては、特公昭49-46291号公報、特公平1-24142号公報、特開昭62-104802号公報に記載されているようなアニオン性のアリル誘導体、特開昭62-221431号公報に記載されているようなアニオン性のプロベニル誘導体、特開昭62-34947号公報、特開昭55-11525号公報に記載されているようなアニオン性のアクリル酸誘導体、特公昭46-34898号公報、特開昭51-30284号公報に記載されているようなアニオン性のイタコン酸誘導体、特公昭51-4157号公報、特開昭51-30284号公報に記載されているようなアニオン性のマレイン酸誘導体

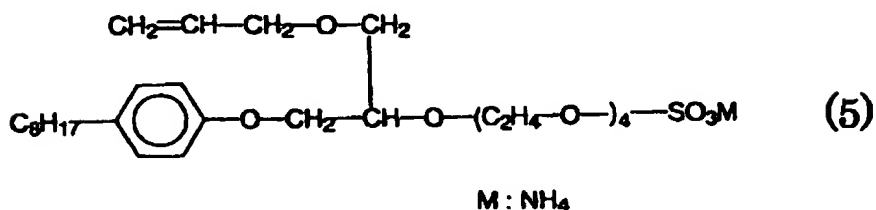
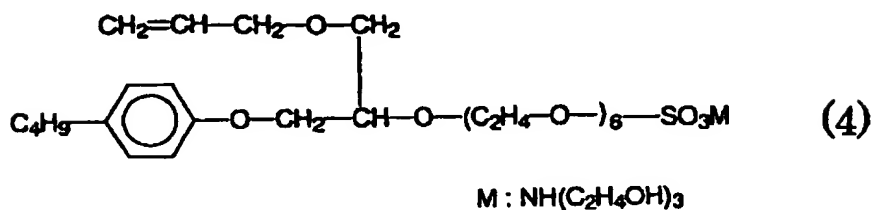
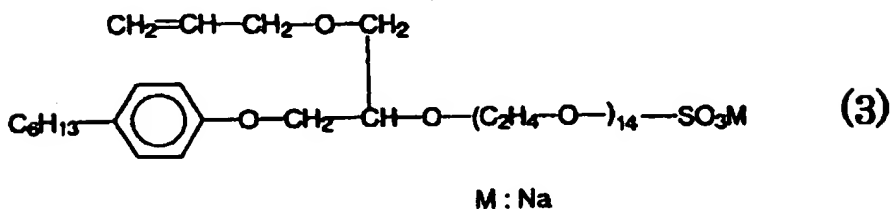
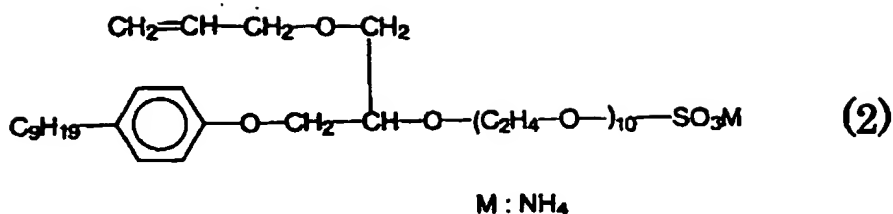
；特開昭 62-104802 号公報に記載されているようなノニオン性のアリル誘導体、特開昭 62-100502 号公報に記載されているようなノニオン性のプロベニル誘導体、特開昭 56-28208 号公報に記載されているようなノニオン性のアクリル酸誘導体、特公昭 59-12681 号公報に記載されているようなノニオン性のイタコン酸誘導体、特開昭 59-74102 号公報に記載されているようなノニオン性のマレイン酸誘導体が挙げられる。

重合性界面活性剤は、顔料粒子の表面に吸着し、その後の重合条件下でも分散安定性（すなわち、粒子同士の凝集を防止することができる）に優れているため、カプセル化粒子を形成することが容易である点で有利である。

本発明において、重合性界面活性剤としては、下記の式（1）で表される化合物が好ましい。式（1）で表される重合性界面活性剤は、特開平 5-32027 6 号公報、特開平 10-316909 号公報において開示されたものである。



式（1）における R と n との値を適宜調整することによって、顔料表面の親水性または疎水性の度合いに対応させることが可能である。式（1）で表される好ましい重合性界面活性剤は、具体的には下記の式（2）～（5）によって表される化合物が挙げられる。これらは単独または二種以上の混合物として使用されてよい。



マイクロカプセル化顔料として好ましい態様としては、顔料を、重合性界面活性剤と架橋性モノマーおよびこれらと共重合し得るモノマーとの共重合体である高分子化合物で被覆した微小かつ安定なカプセル化粒子が用いられる。かかるマイクロカプセル化顔料は水性媒体において安定に分散する。特に式(1)で表される重合性界面活性剤は、色材粒子の表面への吸着性、ならびに、その後の重合条件下での分散安定性（すなわち、粒子同士の凝集を防止することができる）に特に優れていることから、カプセル化粒子を形成することが容易である点で有利

である。

重合性界面活性剤は、市販品にも使用することができる。例えば、第一工業薬品株式会社のアクアロンHSシリーズ（アクアロンHS-05、HS-10、HS-20、HS-1025）、アクアロンRNシリーズ（RN-10、RN-20、RN-30、RN-50、RN-2025）、ニューフロンティアシリーズ（ニューフロンティアN-177E、S-510）、旭電化株式会社のアデカリアソープNEシリーズ（NE-10、NE-20、NE-30、NE-40、NE-50）などが挙げられる。

重合性界面活性剤の添加量は、色材に対して、10～150重量%程度の範囲が好ましく、より好ましくは20～100重量%程度の範囲である。10%以上の添加量とすることでインク組成物の分散安定性を向上することが可能となる。また、150%以下の添加量とすることで色材との未吸着な重合性界面活性剤の発生を抑制し、そしてカプセル粒子以外にポリマーが発生することを防止できるので、その結果、インク組成物の吐出安定性を良好にすることができる。

共重合性モノマーとしては、一般的に用いられるラジカル重合性モノマーが使用できる。例えば、スチレンおよびメチルスチレン、ジメチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、P-クロルメチルスチレン、ジヒニルベンゼン等のスチレン誘導体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、ブトキシエチルアクリレート、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル、フェノキシエチルアクリレート、アクリル酸シクロヘキシル、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、イソボルニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、カプロラクトンアクリレート、グリシジルアクリレート等の単官能アクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、2-エチルヘキシルメタクリレート、ブトキシメチルメタクリレート、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、フェノキシエチルメタクリレート、メタクリル酸シクロヘキシル、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチ

ルメタクリレート、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、イリボルニルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、グリセロールメタクリレート、カプロラクトンメタクリレート、グリシジルメタクリレート等の単官能メタクリル酸エステル類；アリルベンゼン、アリル-3-シクロヘキサンプロピオネート、1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン、アリルフェノキシアセテート、アリルフェニルアセテート、アリルシクロヘキサン、多価カルボン酸アリル等のアリル化合物；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸のエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、N-置換マレイミド、環状オレフィンなどのラジカル重合性基を有するモノマーが挙げられる。式(I)で表される重合性界面活性剤は電子供与性の高いモノマーであることから、用いるモノマーとしては電子受容性の高いモノマーが好ましい。電子受容性の高いモノマーの具体例としては、アクリロニトリル、フマロニトリル、フマル酸ジブチルエステルのようなフマル酸ジエステル；マレイン酸ジブチルエステルのようなマレイン酸ジエステル；N-フェニルマレイミドのようなマレイミド類；ならびにシアン化ビニリデンなど；が挙げられる。これらは単独または二種以上の混合物として使用されても良い。

モノマーの添加量は、重合性界面活性剤に対して、2～15モル比程度の範囲が好ましく、より好ましくは3～12モル比程度の範囲が好ましい。2モル比以上の添加量とすることで形成されるカプセル色材粒子は水性媒体中において分散安定性に優れたものとなる。また、15モル比以下の添加量とすることで、モノマーは重合性界面活性剤吸着層に十分溶解することができ、水に不溶性のポリマーの発生や、相対的にイオン性反発基の量が減少するのを抑制することができるので、インク組成物の分散安定性を高めることができる。

前記高分子化合物に親水性基を導入するために、親水性基を有する共重合性モノマーを用いることが好ましい。例えば、カルボキシル基を有するアクリルモノマーとして、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、イタコン酸、フマル酸等が挙げられる。これらの中でもアクリル酸及びメタクリル酸が好ましい。スルホン

酸基を有する(メタ)アクリルモノマーとしては、例えば、スルホエチルメタクリレート、ブチルアクリルアミドスルホン酸等が挙げられる。ホスホン基を有する(メタ)アクリルモノマーとしては、例えば、ホスホエチルメタクリレート等が挙げられる。

本発明において用いられる架橋性モノマーとしては、重合性界面活性剤と共重合性の高いものであれば何のものも用いることができる。ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロベニル基、ビニリデン基、ビニレン基から選ばれる1種以上の不飽和炭化水素基を2個以上有する化合物を用いるのが好ましく、例えば、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、アリルアクリレート、ビス(アクリロキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ビス(アクリロキシネオペンチルグリコール)アジベート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジアクリロキシプロパン、2,2-ビス〔4-(アクリロキシ)フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-(アクリロキシエトキシ)フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-(アクリロキシエトキシ・ジエトキシ)フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-(アクリロキシエトキシ・ポリエトキシ)フェニル〕プロパン、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパントトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、テトラプロモビスフェノールAジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレー

ト、プロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシ-1, 3-ジメタクリロキシプロパン、2, 2-ビス〔4-(メタクリロキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(メタクリロキシエトキシジエトキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(メタクリロキシエトキシポリエトキシ)フェニル〕プロパン、テトラプロモビスフェノールAジメタクリレート、ジシクロペンタニルジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリグリセロールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート、アリルメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート等が挙げられる。

重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムなどの水溶性の重合開始剤が用いられる。

上記方法で得られるマイクロカプセル化顔料において、特に重合性界面活性剤を用いて乳化重合法によって高分子化合物で顔料を被覆する方法で得られるマイクロカプセル化顔料は、顔料粒子が高分子化合物で完全に被覆されている(欠陥部分がない)とともに、かかる高分子化合物の構造中の親水性基が粒子表面に規則正しく水相に向かって配向していると考えられ、高い分散安定性を有する。更に、かかる高分子化合物が架橋構造を有する場合においては、さらに親水性基の水相に向かっての配向が良好となり分散安定性がより高まるとともに、被覆ポリマーの耐溶剤性も向上することから、インク組成物として、さらに長期間の保管における顔料の凝集や粘度上昇がなく、優れた保存安定性を実現できる。かかる

マイクロカプセル化顔料を使用することにより、インク組成物の20℃での流動特性および動的粘弾特性を、第1～第3のインクセットにおける前述の流動特性および第4のインクセットにおける前述の動的粘弾特性を満たすように容易に調整することができる。

これによって、各インクの吐出安定性、及び、各色間におけるインクの吐出量のバラッキ抑制を高精度で達成できるとともに、長期間にわたって優れた吐出安定性を得ることができる。

以上、着色剤について詳述したが、着色剤として、特に、顔料や水に不溶もしくは難溶の染料を使用する場合は、インク組成物に分散剤を添加して、着色剤を完全に水性媒体中で分散させることが好ましい。ここで用いられる分散剤としては、例えば、高分子分散剤、界面活性剤を使用することができる。

高分子分散剤の好ましい例としては天然高分子が挙げられ、その具体例としては、にかわ、ゼラチン、ガゼイン、アルブミンなどのタンパク質類、アラビアゴム、トラガントゴムなどの天然ゴム類、サポニンなどのグルコシド類、アルギン酸及びアルギン酸プロピレングリコールエステルアルギン酸トリエタノールアミン、アルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸誘導体、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシセルロースなどのセルロース誘導体などが挙げられる。さらに、高分子分散剤の好ましい例としては合成高分子も挙げられ、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸-アクリルニトリル共重合体、アクリル酸カリウム-アクリルニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのスチレン-アクリル樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、及び酢酸ビニル-エチレン共重合体、



酢酸ビニル-脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体及びそれらの塩が挙げられる。これらの中で、特に疎水性基を持つモノマーと親水性基を持つモノマーとの共重合体、及び疎水性基と親水性基を分子構造中に併せ持ったモノマーからなる重合体が好ましく、共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれであってもよい。上記の塩としては、ジエチルアミン、アンモニア、エチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、モルホリンなどの塩が挙げられる。塩を形成するためのこれら化合物は、塩を形成する前の有機物からなる分散剤の中和当量以上であればよいが、印字後の定着性の点から中和当量の約1.3倍位の添加量が好ましい。

これらの共重合体は、重量平均分子量が1000~50000であるのが好ましく、より好ましくは3000~10000である。

また、分散剤として好ましい界面活性剤の例としては、具体例として、アルカンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタリンスルホン酸、アシルメチルタウリン酸、ジアルキルスルホ琥珀酸等のスルホン酸型、アルキル硫酸エステル塩、硫酸化油、硫酸化オレフィン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩；脂肪酸塩、アルキルザルコシン塩などのカルボン酸型、；アルキルリン酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩、モノグリセライトリン酸エステル塩などのリン酸型エステル型、；等で代表されるアニオン性界面活性剤、また、アルキルピリジウム塩などのピリジウム型；アルキルアミノ酸塩などのアミノ酸型、アルキルジメチルベタインなどのベタイン型、などで代表される両性イオン性界面活性剤、さらに、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアミドなどのエチレンオキシド付加型；グリセリンアルキルエステル、ソルビタンアルキルエステル、シュガーアルキルエステルなどのポリオールエステル型；多価アルコールアルキルエーテルなどのポリエーテル型；アルカ

ノールアミン脂肪酸アミドなどのアルカノールアミド型；などで代表される非イオン性界面活性剤などが挙げられる。

これらの分散剤の添加量は、着色剤に対して1～50重量%程度が好ましく、より好ましくは2～30重量%の範囲である。

本発明の好ましい態様において分散剤として、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体の塩が用いられる。係るスチレンー（メタ）アクリル酸共重合体の塩は、基本的にはその構造中に少なくともスチレン骨格と（メタ）アクリル酸の塩の骨格を含んでなるものを示し、構造中に（メタ）アクリル酸エステル骨格等の他の不飽和基を有するモノマー由来の骨格を有していても構わない。係るスチレンー（メタ）アクリル酸共重合体の塩は、ランダム共重合体、ブロック共重合体の何れであってもよく、ラジカル共重合、グルーブトランスファー重合等の公知の重合法によって製造される。係るスチレンー（メタ）アクリル酸共重合体の塩の酸価は50～300の範囲が好ましく、より好ましくは70～150の範囲である。また、分子量は重量平均分子量で1000～50000の範囲が好ましく、より好ましくは1000～15000の範囲であり、さらに好ましくは3000～10000の範囲である。

前記分散剤としては、市販のものを使用することができ、その具体例としては、ジョンソンポリマー株式会社製、ジョンクリル68（分子量10000、酸価195）、ジョンクリル680（分子量3900、酸価215）、ジョンクリル682（分子量1600、酸価235）、ジョンクリル550（分子量7500、酸価200）、ジョンクリル555（分子量5000、酸価200）、ジョンクリル586（分子量3100、酸価105）、ジョンクリル683（分子量7300、酸価150）、B-36（分子量6800、酸価250）等が挙げられる。

着色剤の分散剤による分散は、着色剤と前述の分散剤と水と必要に応じて水溶性有機溶媒とをボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジータミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、ジェットミル、オングミル等の適当な分散機で行われる。

本発明のインクセットを構成するインク組成物は、通常、その溶媒として、水

及び水溶性有機溶媒を含有する。この水及び水溶性有機溶媒は、例えば、前記の着色剤を分散させる際に用いる水性媒体とされる。

本発明の好ましい態様によれば、前記インク組成物は、極性溶媒を含んでなることが好ましい。極性溶媒は、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、 $\epsilon$ -カプロラクタム、ジメチルスルホキシド、スルホラン、モルホリン、N-エチルモルホリン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられ、これらから一種以上選択して用いられる。

これらの極性溶媒の含有量は、インク組成物に対して好ましくは0.01~20重量%の範囲であり、より好ましくは1~10重量%であって、インク組成物の20℃での流動特性および動的粘弾特性が、第1~第3のインクセットにおける前述の流動特性および第4のインクセットにおける前述の動的粘弾特性を満たすように適宜決定される。

本発明の好ましい態様においては、さらに水溶性有機溶媒として、以下のものを含んでなることが好ましい。

前記インク組成物においては、インク組成物の保水性と湿潤性をもたらす目的で、高沸点水溶性有機溶媒からなる湿潤剤を含んでなることが好ましく、かかる溶媒の好ましい例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、などの多価アルコール類等が挙げられる。この中での沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒が好ましい。これらの高沸点水溶性有機溶媒は単独または2種以上混合して使用することができる。これらの高沸点水溶性有機溶媒の含有量は、インク組成物に対して好ましくは0.01~20重量%範囲程度であり、より好ましくは5~20重量%の範囲である。

本発明の好ましい態様においては、前記インク組成物は、更にグリコールエーテル類を含んでなることが好ましく、特に、該グリコールエーテル類と後述する

界面活性剤としてのアセチレングリコール化合物とを併用することが好ましい。

本発明の好ましい態様においては、前記インク組成物は、更に 1，2-アルキルジオールを含んでなることが好ましい。

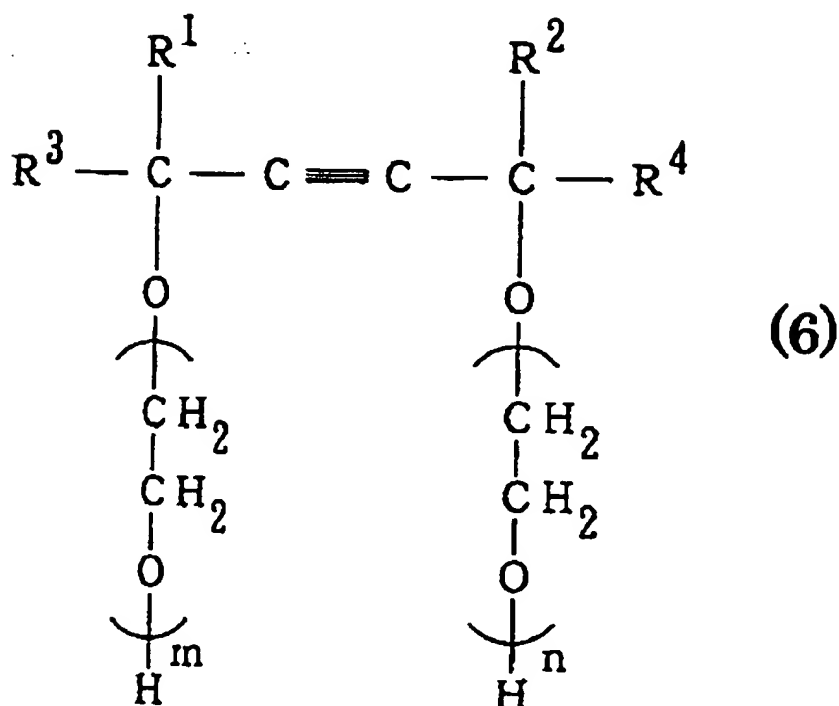
本発明の好ましい態様によれば、前記インク組成物は、界面活性剤、特にアニオン性界面活性剤および／またはノニオン性界面活性剤を含んでなることが好ましい。アニオン性界面活性剤の具体例としては、アルカンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタリンスルホン酸、アシルメチルタウリン酸、ジアルキルスルホ琥珀酸等のスルホン酸型、アルキル硫酸エステル塩、硫酸化油、硫酸化オレフィン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩；脂肪酸塩、アルキルサルコシン塩などのカルボン酸型；アルキルリン酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩、モノグリセライトリン酸エステル塩などのリン酸型エステル型；等が挙げられる。また、ノニオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアミドなどのエチレンオキシド付加型；グリセリンアルキルエステル、ソルビタンアルキルエステル、シュガーアルキルエステルなどのポリオールエステル型；多価アルコールアルキルエーテルなどのポリエーテル型；アルカノールアミン脂肪酸アミドなどのアルカノールアミド型；が挙げられる。

これらの界面活性剤の含有量は、インク組成物に対して好ましくは 0.01～10 重量%の範囲であり、より好ましくは 0.1～5 重量%であって、インクの 20℃での流動特性および動的粘弾特性が、第 1～第 3 のインクセットにおける前述の流動特性および第 4 のインクセットにおける前述の動的粘弾特性を満たすように適宜決定される。

本発明の好ましい態様においては、前記インク組成物は、界面活性剤としてアセチレングリコール化合物を含んでなることが望ましい。アセチレングリコール化合物の添加によってインク組成物の記録媒体への浸透性を高くでき、種々の記

録媒体において滲みの少ない印刷が期待できる。

本発明において用いられるアセチレングリコール化合物の好ましい具体例としては、下記の式(6)で表される化合物が挙げられる。



上記式(6)において、 $m$ 及び $n$ は、それぞれ $0 \leq m+n \leq 50$ を満たす数である。また、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 及び $\text{R}_4$ は、それぞれ独立してアルキル基（好ましくは炭素数6以下のアルキル基）である。

上記式(6)で表される化合物の中でも、特に好ましくは、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクシン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシシン-3-オールなどが挙げられる。上記式(6)で表される化合物は、アセチレングリコール系界面活性剤として市販されている市販品を利用することも可能であり、その具体例としては、サーフィノール104、82、465、485またはTG（いずれも Air

Products and Chemicals, Inc.より入手可能)、オルフィンSTG、オルフィンE1010(以上、日信化学社製 商品名)が挙げられる。

また、本発明の好ましい態様においては、前記インク組成物は、更に浸透剤を含んでなることが好ましい。浸透剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-isopropylエーテル、ジエチレングリコールモノ-isopropylエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-isopropylエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-isopropylエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル等の多価アルコールのアルキルエーテル類、および1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオール等の直鎖炭化水素のジオール類から適宜選択されて良いが、特に、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオールが好ましい。これらの浸透剤の含有量は、インク組成物中、好ましくは0~20重量%

、更に好ましくは0～10重量%であって、インクの20℃での流動特性が、第1～第4のインクセットにおける前述の流動特性を満たすように適宜決定される。特に、1,2-ペンタジオール、1,2-ヘキサジオール等のアルカンジオールを用いることによって、印字後の乾燥性と滲みが格段に改善される。

前記インク組成物は、それぞれ、表面張力が20～45mN/mであることが好ましく、30～40mN/mであることが更に好ましい。表面張力が20mN/m未満であると、ヘッドのノズル周辺部を濡らすため吐出安定性が低下するおそれがあり、45mN/mを超えると、普通紙上において滲みが発生したり、多色印刷の場合にブリードが発生するおそれがある。

前記インク組成物の好ましい組成は、次の通りである。

顔料または水に不溶もしくは難溶の染料	; 1～10重量%
湿潤剤	; 0.01～20重量%
極性溶媒	; 0.01～20重量%
界面活性剤	; 0.01～10重量%
イオン交換水	; 残量

前記インク組成物のより好ましい組成は、次の通りである。

顔料または水に不溶もしくは難溶の染料	; 1～10重量%
湿潤剤	; 5～20重量%
極性溶媒	; 1～10重量%
界面活性剤	; 0.1～5重量%
イオン交換水	; 残量

特に、表面を親水化処理した自己分散型顔料を用いた場合の前記インク組成物の好ましい組成は、次の通りである。

表面を親水化処理した自己分散型顔料	; 3～8重量%
湿潤剤	; 5～15重量%

浸透剤	; 1～10重量%
極性溶媒	; 1～5重量%
界面活性剤	; 0.1～2重量%
イオン交換水	; 残量

前記の好ましい組成において用いられる湿潤剤は、前述した高沸点水溶性溶媒から適宜選択して使用しても良いが、特に、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等の多価アルコール類が好ましく、さらには、インクの日詰まり信頼性の点からグリセリン5～15重量%を用いることが好ましい。

また、水溶性極性溶媒は、前記の例の中から適宜選択して使用して良いが、2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが好ましい。

また、界面活性剤は、前記の例の中から適宜選択して使用して良いが、アニオン性界面活性剤及び／又はノニオン性界面活性剤が好ましく、さらにはノニオン性界面活性剤がアセチレングリコール系界面活性剤を使用するのがより好ましい。

上記水溶性極性溶媒及び上記界面活性剤それぞれの添加量を調整することにより、インク組成物の20℃での流動特性および動的粘弾特性が、第1～第3のインクセットにおける前述の流動特性および第4のインクセットにおける前述の動的粘弾特性を満たすように容易に調整できる。

また、浸透剤は、前記の例の中から適宜選択してよいが、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘンタンジオール、1,2-ヘキサジオールが好ましい。

上記湿潤剤及び／又は上記浸透剤の添加に加え、上記水溶性極性溶媒及び上記界面活性剤のそれぞれの添加量を調整することにより、インク組成物の20℃での流動特性および動的粘弾特性が、第1～第3のインクセットにおける前述の流動特性および第4のインクセットにおける前述の動的粘弾特性を満たすように容易に調整できる。

この際に、上記のインク組成物は、20℃における表面張力が20～45mN



/mとなるようにも調整される。

また、分散剤によって水性媒体中に分散した顔料または水に不溶もしくは難溶の染料を用いた場合の前記インク組成物の好ましい組成は、次の通りである。

顔料または水に不溶もしくは難溶の染料； 1～5重量%

分散剤；顔料または前記染料に対して2～30重量%

湿潤剤；5～15重量%

水溶性極性溶媒；1～5重量%

界面活性剤；0.1～2重量%

イオン交換水；残量

前記の好ましい組成において用いられる分散剤は、高分子分散剤又は界面活性剤が使用される。特に好ましくは、分子中に芳香族環又は脂肪族環を有する部位とカルボキシル基及び／又はスルホン酸基を有する部位を少なくとも有する高分子化合物の塩が好ましい。

また、湿潤剤、水溶性極性溶媒、及び界面活性剤それぞれの好ましい例は、前述した表面を親水化処理した自己分散型顔料を用いた場合の好ましい組成におけるものと同様である。尚、本組成においては、水溶性極性溶媒として、N-メチルピロリドンも好ましく使用できる。

本組成においても、上記水溶性極性溶媒及び上記界面活性剤それぞれの添加量を調整することにより、インク組成物の20℃での流動特性および動的粘弾特性を、第1～第3のインクセットにおける前述の流動特性および第4のインクセットにおける前述の動的粘弾特性を満たすように容易に調整することができる。

前記インク組成物においては、長期間の保管におけるインク組成物の顔料の凝集や粘度上昇が少なく、良好な保存安定性を実現できる。更に、開放状態（室温で空気と接触している状態）で放置しても流動性と再分散性を長時間維持することを実現する。更に、前記インク組成物は、インクジェット記録方法において印刷中もしくは印刷中断後の再起動時にノズルの目詰まりや、飛行曲がりの生じることがなく、良好な吐出安定性を実現する。

更に、本発明の好ましい態様によれば、インク組成物はポリマー微粒子を含んでなるのが好ましい。本発明において、「ポリマー微粒子」とは、ポリマー成分の微粒子をいい、好ましくは被膜形成能を有するポリマーからなるものをいう。

また、後述の「水性エマルジョン」とは、連続相が水であり、分散粒子がポリマー微粒子である水性分散液をいう。この「水性エマルジョン」は、ポリマーエマルジョン又は樹脂エマルジョンと呼ばれることがある。ポリマー微粒子を構成するポリマー成分の具体例としては、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、ブタジエン樹脂、スチレン系樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋スチレン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、メタクリル酸樹脂、ウレタン樹脂、アクリルアミド樹脂、エポキシ樹脂、またはこれらの混合物が挙げられる。また、これらのポリマーは、共重合の態様によっては制限されず、例えばブロックコポリマー、ランダムコポリマーなどの形態で存在するものであっても良い。

本発明の特に好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は、アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルを主成分とするポリマーを含んでなるものが好ましい。

本発明における好ましいポリマー微粒子は、上記のポリマーの中でも、成膜性を有するものが好ましい。ここで、「成膜性」とは、ポリマー微粒子を水に分散させて水性エマルジョンの形態としたとき、この水性エマルジョンの水成分を蒸発させていくと、ポリマー被膜が形成されることを意味する。このポリマー微粒子が添加されたインク組成物は、その溶媒成分を蒸発させていくと、ポリマー被膜が同様に形成される性質を有することとなる。このポリマー被膜は、インク組成物中の着色剤成分を強固に記録媒体表面に固着する役割を担う。これによって、耐擦過性及び耐水性に優れた画像が実現できると考えられる。

本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は、室温以下の最低成膜温度を有するものであることが好ましく、より好ましくは30℃以下、最も好ましくは10℃以下の最低成膜温度を有するものであることが好ましい。ポリマー微粒

子は成膜性を有するが、膜形成が室温以下で行われるのが好ましいからである。ここで、最低成膜温度とは、ポリマー微粒子を水に分散させて得られたポリマーエマルジョンをアルミニウム等の金属板の上に薄く流延し、温度を上げていった時に透明な連続フィルムの形成される最低の温度をいう。最低成膜温度以下の温度領域では白色粉末状となる。さらに本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子のガラス転移点は30℃以下であることが好ましい。

本発明の別の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は、カルボキシル基を有する不飽和ビニル単量体に由来する構造と、重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性単量体によって架橋された構造を有してなるものが好ましい。このようなポリマー微粒子は、重合の際に、重合可能な二重結合を二つ以上さらに好ましくは三つ以上有する架橋性単量体類を共重合させて三次元架橋構造を構成する。

本発明におけるポリマー微粒子としては単粒子構造のものを利用することができる。一方、本発明においては、コア部とそれを囲むシェル部とからなるコアシェル構造を有するポリマー微粒子を利用することも可能である。本発明において「コアシェル構造」とは、「組成の異なる2種以上のポリマーが粒子中に相分離して存在する形態」を意味する。従って、シェル部がコア部を完全に被覆している形態のみならず、コア部の一部を被覆しているものであってもよい。また、シェル部ポリマーの一部がコア粒子内にドメイン等を形成しているものであってもよい。さらに、コア部とシェル部の中間に、更にもう一層以上、組成の異なる層を含む三層以上の多層構造を持つものであってもよい。コアシェル構造を有するポリマー微粒子は、水及び水溶性有機溶媒の減少により、ポリマー微粒子同士が合一し成膜に伴う圧力によって変形する。このような性質によって、コア部とシェル部との両内に存在する反応性の官能基が結合して、網目構造を形成すると考えられる。これにより、より強度の大きな被膜を形成することができるとの利点がえられる。このようなポリマー微粒子内に反応性の官能基を共存させ網目構造を形成する性質を本発明に有っては「自己架橋性」と呼ぶ。

ポリマー微粒子は、公知の乳化重合によって得ることができる。即ち、不飽和ビニル単量体（不飽和ビニルモノマー）を重合触媒、及び乳化剤を存在させた水中において乳化重合することによって得ることができる。

不飽和ビニル単量体としては、一般的に乳化重合で使用されるアクリル酸エステル単量体類、メタクリル酸エステル単量体類、芳香族ビニル単量体類、ビニルエステル単量体類、ビニルシアン化合物単量体類、ハロゲン化単量体類、オレフィン単量体類、ジエン単量体類が挙げられる。さらに、具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*n*-アミルアクリレート、イソアミルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、グリシジルアクリレート等のアクリル酸エステル類；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*n*-アミルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類；及び酢酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルシアン化合物類；塩化ビニリデン、塩化ビニル等のハロゲン化単量体；スチレン、2-メチルスチレン、ビニルトルエン、*m*-ブチルスチレン、クロルスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル単量体類；エチレン、プロピレン、イソプロピレン等のオレフィン類；ブタジエン、クロロプレン等のジエン類；ビニルエーテル、ビニルケトン、ビニルピロリドン等のビニル単量体類が挙げられる。カルボキシル基を有さない単量体には、カルボキシル基を有する不飽和ビニル単量体の利用が必須となるが、好ましいその具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸が挙げられ、メタクリル酸の利用が好ましい。また、使用可能な乳化剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、及びこれらの混合物が挙げられる。

さらに、上記単量体に加えて、アクリルアミド類または水酸基含有単量体を添

加することによって、さらに印字安定性を向上させることができる。アクリルアミド類の具体例としては、アクリルアミド及びN，N'－ジメチルアクリルアミドが挙げられる。また、水酸基含有単量体の具体例としては、2－ヒドロキシエチルアクリレート、2－ヒドロキシプロピルアクリレート、2－ヒドロキシエチルメタクリレート、及び2－ヒドロキシプロピルメタクリレートが挙げられ、これらを単独又は二種以上混合して使用することができる。

また、コアシェル構造のポリマー微粒子は、公知の手法により、一般的には多段階の乳化重合等によって製造される。例えば、特開平4－76004号公報で開示されている方法によって製造することができる。重合に用いられる不飽和ビニル単量体の具体例としては、上記したものが同様に挙げられる。

本発明の別の態様によれば、ポリマー微粒子は、そのポリマー構造中にスルホン酸基及び／又はその塩に由来するものが好ましく用いられる。かかるポリマー微粒子は、スルホン酸基及び／又はその塩に由来する構造と、重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性単量体（モノマー）によって架橋された構造を有してなるものが好ましい。スルホン酸基及び／又はその塩に由来する構造は、スルホン酸基を有するモノマーを共重合成分として用いることによって導入することが可能である。スルホン酸基を有するモノマーの具体例としては、ビニルスルホン酸及びその塩、スチレンスルホン酸及びその塩、2－（メタ）アクリロイルアミノ－2－メチルプロパンスルホン酸及びその塩等が挙げられる。

また、乳化重合の際に使用される開始剤、界面活性剤、分子量調整剤、さらに中和剤等も常法に準じて使用してよい。

本発明において、ポリマー微粒子は、微粒子粉末としてインク組成物の他の成分と混合されても良いが、好ましくはポリマー微粒子を水媒体に分散させ、ポリマーエマルジョンの形態とした後、インク組成物の他の成分と混合されるのが好ましい。インク組成物におけるポリマー微粒子の含有量は、0.1～10重量％程度が好ましく、より好ましくは0.1～5重量％程度である。ポリマー微粒子の分子量は、10,000以上であり、好ましくは100,000以上である。ポリマー微粒子の粒径は好ましくは10～400nm程度であり、より好ましくは50～200nm程度である。

前記ポリマー微粒子は、その表面に親水性基を有するものが好ましい。ここで、前記親水性基としては、好ましくはスルホン酸基及びその塩である。

特に、前記ポリマー微粒子として、成膜性を有し、その表面に親水性基（特にスルホン酸基及びその塩）を有する、粒子径が50～200nmの微粒子が好ましい。

前記インク組成物さらにポリマー微粒子を含有した場合の好ましい組成は、次の通りである。

顔料または水に不溶もしくは難溶の染料	; 1～10重量%
湿潤剤	; 0.01～20重量%
極性溶媒	; 0.01～20重量%
界面活性剤	; 0.01～10重量%
ポリマー微粒子	; 0.1～10重量%
イオン交換水	; 残量

より好ましい組成は、次の通りである。

顔料または水に不溶もしくは難溶の染料	; 1～10重量%
湿潤剤	; 5～20重量%
極性溶媒	; 1～10重量%
界面活性剤	; 0.1～5重量%
ポリマー微粒子	; 0.1～5重量%
イオン交換水	; 残量

特に、表面を親水化処理した自己分散型顔料を用いた場合での好ましい組成は、次の通りである。

表面を親水化処理した自己分散型顔料	; 3～8重量%
湿潤剤	; 5～15重量%
浸透剤	; 1～10重量%
極性溶媒	; 1～5重量%

界面活性剤	; 0.1～2重量%
ポリマー微粒子	; 0.1～5重量%
イオン交換水	; 残量

また、分散剤によって水性媒体中に分散した顔料または水に不溶もしくは難溶の染料を用いた場合での好ましい組成は、次の通りである。

顔料または水に不溶もしくは難溶の染料	; 1～5重量%
分散剤	; 顔料または前記染料に対して2～30重量%
湿潤剤	; 5～15重量%
極性溶媒	; 1～5重量%
ポリマー微粒子	; 0.1～5重量%
界面活性剤	; 0.1～2重量%
イオン交換水	; 残量

また、マイクロカプセル化顔料を用いた場合での好ましい組成は、次の通りである。

マイクロカプセル化顔料	; 3～10重量%
湿潤剤	; 5～15重量%
極性溶媒	; 1～5重量%
ポリマー微粒子	; 0.1～10重量%
イオン交換水	; 残量

マイクロカプセル化顔料	; 3～10重量%
湿潤剤	; 5～15重量%
浸透剤	; 1～10重量%
界面活性剤	; 0.1～2重量%
ポリマー微粒子	; 0.1～10重量%
イオン交換水	; 残量

マイクロカプセル化顔料	; 3～10重量%
湿潤剤	; 5～15重量%
浸透剤	; 1～10重量%
極性溶媒	; 1～5重量%
界面活性剤	; 0.1～2重量%
ポリマー微粒子	; 0.1～10重量%
イオン交換水	; 残量

また、マイクロカプセル化顔料を用いた場合の前記インク組成物の好ましい組成は、次の通りである。

マイクロカプセル化顔料	; 3～10重量%
湿潤剤	; 5～15重量%
極性溶媒	; 1～5重量%
イオン交換水	; 残量

マイクロカプセル化顔料	; 3～10重量%
湿潤剤	; 5～15重量%
浸透剤	; 1～10重量%
界面活性剤	; 0.1～2重量%
イオン交換水	; 残量

マイクロカプセル化顔料	; 3～10重量%
湿潤剤	; 5～15重量%
浸透剤	; 1～10重量%
極性溶媒	; 1～5重量%
界面活性剤	; 0.1～2重量%
イオン交換水	; 残量

前記の好ましい組成において用いられる湿潤剤、浸透剤、極性溶媒、及び界面



活性剤それぞれの好ましい例は、前述した表面を親水化処理した自己分散型顔料を用いた場合の好ましい組成におけるものと同様である。

本組成においては、上記界面活性剤及び／又は極性溶媒の添加量を調整することにより、本発明に係るインク組成物の20℃での流動特性および動的粘弾特性を、第1～第3のインクセットにおける前述の流動特性および第4のインクセットにおける前述の動的粘弾特性を満たすように容易に調整することができる。

また、マイクロカプセル化顔料は、一般に顔料を分散剤を用いて分散する方法に比べて分散安定性に優れることから、顔料添加量を増すことも容易であり、また、顔料の種類による分散安定性への影響もほとんどないことから、本発明に係るインク組成物の20℃での流動特性および動的粘弾特性を、第1～第3のインクセットにおける前述の流動特性および第4のインクセットにおける前述の動的粘弾特性を極めて容易に満たすよう調整することができる。

以上、本発明に係るインクジェット記録用インクセットが備えるインク組成物について説明したが、それぞれのインク組成物の20℃での流動特性および動的粘弾特性が、第1～第3のインクセットにおける前述の流動特性および第4のインクセットにおける前述の動的粘弾特性を満たすように前述した添加剤の種類と添加量が決定される。これにより、各インクの吐出安定性、及び、各色間におけるインクの吐出量のバラツキ抑制を高精度で達成することができる。

本発明のインクジェット記録用インクセットは、20℃での流動特性および動的粘弾特性が前記範囲内のインク組成物を少なくとも2色以上を組合せることにより作製され、好ましくはインクジェットプリンタに適用可能なインクカートリッジの形態である。

また、本発明のインクセットを使用することにより、上述のように、インク吐出時のインクの飛行安定性が良く、安定した吐出量で吐出して、安定した画像を形成するという優れた画像記録方法を提供することができる。更に、本発明のインクセットを使用することにより、得られる画像が安定した優れた記録物を提供することができる。

### <図面の簡単な説明>

第1図は、本発明の第2のインクセットを説明するための、顔料インクの20℃での流動特性曲線を表す概略図であり、

第2図は、本発明の第3のインクセットを説明するための、顔料インクの20℃での流動特性曲線を表す概略図であり、

第3図は、本発明の第4のインクセットを説明するための、顔料インクの20℃での流動特性曲線を表す概略図であり、

第4図は、本発明の第4のインクセットを説明するためのキャピラリー型粘弾性測定装置の概略図であり、

第5図は、インク組成物の吐出安定性を測定するための罫線パターンを表す図である。

なお、図中の符号、1は測定装置、2は被験液体、3は被験液体溜、4は恒温装置、5は精密測定管、6は薄膜、7はセンサ手段である。

### <実施例>

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

#### [実施例に使用するマイクロカプセル化顔料の作成]

##### (ブラックマイクロカプセル化顔料“MCP1”)

ブラックマイクロカプセル化顔料“MCP1”は、特開平10-316909号公開公報に記載された実施例1と同様の手法により調製した。すなわち、超音波発生器、攪拌機、および温度調整器を備えた反応容器に、カーボンブラック5gと重合性界面活性剤であるアデカリアソープSE-10N（旭電化工業製）を3gとをイオン交換水60g中に加えて超音波を4時間照射して粉碎処理を行った。次いで、アクリロニトリル1.6gと過硫酸カリウム0.05gとをさらに添加して60℃で48時間重合反応を行った。得られた目的物を0.4μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去した。マイクロカプセル化顔料の平均粒径は

130 nmであった。粒径の測定は、マイクロトラック D.H.S.DPA(MOONTECH社製)で行った。こうして、マイクロカプセル化顔料である“MCP1”を得た。得られたマイクロカプセル化顔料はディスパージョンの形態である。

(マゼンタマイクロカプセル化顔料 “MCP2”)

C. I. ピグメントレッド122を100 gと、重合性界面活性剤アデカリアソープSE-10N(旭電化工業製)60 gとをイオン交換水1000 g中に加えて超音波発生器で超音波を照射して2時間分散処理した後に、さらにサンドミルで約2時間分散処理した。この分散液を超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入した。ついで、予め、ベンジルメタクリレート15 g、ブチルメタクリレート15 g、メタクリル酸10 gを混合したモノマー混合液と過硫酸カリウム1 gをさらに添加して、60℃で48時間重合反応を行った。得られる目的物を水酸化カリウムでpH8に調整し、0.4 μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去した。こうして、マイクロカプセル化顔料である“MCP2”を得た。マイクロカプセル化顔料の平均粒径は130 nmであった。得られたマイクロカプセル化顔料はディスパージョンの形態である。

(シアンマイクロカプセル化顔料 “MCP3”)

C. I. ピグメントブルー15:3を100 gと、重合性界面活性剤アデカリアソープSE-10N(旭電化工業製)60 gとをイオン交換水1000 g中に加えて超音波発生器で超音波を照射して2時間分散処理した後に、さらにサンドミルで約2時間分散処理した。この分散液を超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入した。ついで、予め、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸10 gとアクリロニトリル10 gとベンジルメタクリレート20 g、ブチルメタクリレート15 gを混合したモノマー混合液と過硫酸カリウム1 gをさらに添加して、60℃で48時間重合反応を行った。得られる目的物を水酸化カリウムでpH8に調整し、0.4 μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去した。こうして、マイクロカプセル化顔料であ

る“MCP 3”を得た。マイクロカプセル化顔料の平均粒径は130 nmであった。得られたマイクロカプセル化顔料はディスパージョンの形態である。

(イエローマイクロカプセル化顔料“MCP 4”)

C. I. ピグメントイエロー185を100 gと、重合性界面活性剤アデカリアソープSE-10N（旭電化工業製）60 gとをイオン交換水1000 g中に加えて超音波発生器で超音波を照射して2時間分散処理した後に、さらにサンドミルで約2時間分散処理した。この分散液を超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入した。ついで、予め、アクリロニトリル20 gとフマル酸ジブチル20 gを混合したモノマー混合液と過硫酸カリウム1 gをさらに添加して、60℃で48時間重合反応を行った。得られる目的物を水酸化カリウムでpH 8に調整し、0.4 μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去した。こうして、マイクロカプセル化顔料である“MCP 4”を得た。マイクロカプセル化顔料の平均粒径は130 nmであった。得られたマイクロカプセル化顔料はディスパージョンの形態である。

(ブラックマイクロカプセル化顔料“MCP 5”)

超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に、カーボンブラック50 gと重合性界面活性剤アデカリアソープSE-10N（旭電化工業製）30 gとをイオン交換水500 g中に加えて超音波を4時間照射して分散を行う。次いでアクリロニトリル16 gとジビニルベンゼン2.4 gと過硫酸カリウム0.5 gとをさらに添加して60℃で48時間重合反応を行う。その後、水酸化カリウムでpHを8前後に調整し、0.4 μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去する。こうして、マイクロカプセル化顔料である“MCP 5”を得た。マイクロカプセル化顔料の平均粒径は130 nmであった。得られたマイクロカプセル化顔料はディスパージョンの形態である。

(マゼンタマイクロカプセル化顔料“MCP 6”)

C. I. ピグメントレッド122を100 gと重合性界面活性剤アデカリアソ

ープSE-10N（旭電化工業製）30gとをイオン交換水700g中に加えて超音波を照射し、さらにサンドミル（安川製作所製）で約2時間分散させる。この分散液を、超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入する。ついで、予め、ベンジルメタクリレート20g、ブチルメタリレート40g、ジシクロペンタニルジメタクリレート10g、メタクリル酸20gと上記重合性界面活性剤2gと過硫酸カリウム1gとイオン交換水10gを混合して乳化物を調製し、これを滴下漏斗で上記の反応容器中に徐々に滴下する。滴下終了後に60℃で48時間重合反応を行う。得られた着色剤の分散液を水酸化カリウムでpH8前後に調整し、0.4μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去する。こうして、マイクロカプセル化顔料である“MCP6”を得た。マイクロカプセル化顔料の平均粒径は130nmであった。得られたマイクロカプセル化顔料はディスパージョンの形態である。

（シアンマイクロカプセル化顔料“MCP7”）

超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に、C. I. ピグメントブルー15：3を100gと重合性界面活性剤SE-10N（旭電化製）60gとをイオン交換水800重量部中に加えて超音波を4時間照射して分散を行う。次いで2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸30重量部とベンジルメタクリレート50重量部とジビニルベンゼン20gと過硫酸カリウム1重量部とをさらに添加して60℃で48時間重合反応を行う。得られた着色剤の分散液を水酸化カリウムでpH8前後に調整し、0.4μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去する。こうして、マイクロカプセル化顔料である“MCP7”を得た。マイクロカプセル化顔料の平均粒径は130nmであった。得られたマイクロカプセル化顔料はディスパージョンの形態である。

（イエローマイクロカプセル化顔料“MCP8”）

C. I. ピグメントイエロー185を100gと、重合性界面活性剤アデカリアソープSE-10N（旭電化工業製）60gとをイオン交換水1000g中に加えて超音波発生器で超音波を照射して2時間分散処理した後に、さらにサンド

ミルで約2時間分散処理した。この分散液を超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入した。ついで、予め、ベンジルメタクリレート20g、ブチルメタリレート40g、ジエチレングリコールジメタクリレート10g、メタクリル酸20gと上記重合性界面活性剤2gと過硫酸カリウム1gとイオン交換水10gを混合して乳化物を調製し、これを滴下漏斗で上記の反応容器中に徐々に滴下する。滴下終了後に60℃で48時間重合反応を行う。得られた着色剤の分散液を水酸化カリウムでpH8前後に調整し、0.4μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去する。こうして、マイクロカプセル化顔料である“MCP8”を得た。マイクロカプセル化顔料の平均粒径は130nmであった。得られたマイクロカプセル化顔料はディスパージョンの形態である。

(マゼンタマイクロカプセル化顔料“MCP9”)

C. I. ピグメントレッド122をスチレン-アクリル酸エステル-メタクリル酸共重合体で被覆してなるもので、特開平9-151342号公報に記載の酸析法に準じて調製したもので、カプセルの平均粒径が150nmのものである。

(シアンマイクロカプセル化顔料“MCP10”)

C. I. ピグメントブルー15:3を用いた以外は“MCP9”と同様の方法でシアンマイクロカプセル化顔料“MCP10”を得た。カプセルの平均粒径が150nmのものである。

(イエローマイクロカプセル化顔料“MCP11”)

C. I. ピグメントイエロー138を用いた以外は“MCP9”と同様の方法でイエローマイクロカプセル化顔料“MCP11”を得た。カプセルの平均粒径が150nmのものである。

(イエローマイクロカプセル化顔料“MCP12”)

C. I. ピグメントイエロー73を用いた以外は“MCP9”と同様の方法で

イエローマイクロカプセル化顔料“MCP12”を得た。カプセルの平均粒径が150nmのものである。

以上に説明した、実施例に使用するマイクロカプセル化顔料についてまとめたものを以下の表Aに示す。

(表A)

表A

原料	MCP1		MCP2		MCP3		MCP4		MCP5		MCP6		MCP7		MCP8		MCP9		MCP10		MCP11		MCP12	
	g	重量%	g	重量%	g	重量%	g	重量%	g	重量%	g	重量%	g	重量%	g	重量%	g	重量%	g	重量%	g	重量%	g	重量%
カーボンブラック	6	7.18																						
C.I. pigment Red 122			100	8.33																				
C.I. pigment Blue 15:3					100	8.22																		
C.I. pigment Yellow 185							100	8.33																
C.I. pigment Yellow 138																								
C.I. pigment Yellow 73																								
重合性 界面活性剤																								
重合性 モノマー																								
アデカリアソープ	3	4.31	60	5.00	60	4.93	60	5.00	30	5.01	32	3.43	60	5.86	62	4.91								
SE-10N	1.8	2.30			10	0.82	20	1.67	18	2.67														
アクリロニトリル																								
ベンジルメタクリレート			15	1.25	20	1.84					20	2.14	50	4.71	20	1.58								
ブチルメタクリレート			15	1.25	15	1.23					40	4.28			40	3.17								
メタクリル酸			10	0.83							20	2.14			20	1.58								
2-アクリルアミド																								
2-メチルプロパン					10	0.82							30	2.83										
スルホン酸																								
フマル酸ジブチル							20	1.67																
ジメチルベンゼン																								
ジメタクリレート											10	1.07												
ジビニルベンゼン																								
ジエチレングリコール																								
ジメタクリレート																								
重合開始剤	0.05	0.07	1	0.08	1	0.08	1	0.08	0.5	0.08	1	0.11	1	0.08	1	0.08								
過硫酸カリウム																								
イオン交換水	60	86.15	1000	83.28	1000	82.24	1000	83.28	500	83.48	710	78.10	800	75.40	1010	78.87								
計	68.65	100.00	1201	100.00	1218	100.00	1201	100.00	588.8	100.00	833	100.00	1081	100.00	1283	100.00								
マイクロ																								
カプセル																								
化粧料の割合		13.78		18.65		17.68		16.65		16.43		23.79		24.51		19.95								



**【実施例に使用するインクセットの製造】****(実施例1のインクセットにおけるマゼンタインクの製造)**

C. I. ピグメントレッド122を5重量%とスチレン-アクリル酸共重合体のアンモニウム塩(分子量7000、ポリマー成分38%)1重量%と、イオン交換水15重量%とを、サンドミル中で混合し、2時間分散処理した。予め、グリセリン10重量%、ジエチレングリコール8重量%、2-ピロリドン2重量%、界面活性剤オルフィンE1010(日信化学製)1重量%、トリエタノールアミン0.9重量%とイオン交換水を残量分加えてインク溶媒を調製した。これを、前記の調製した分散液に攪拌下に徐々に滴下し、常温で十分に攪拌した。これを、3 $\mu$ mのメンブランフィルターを通過させて、インク組成物を得た。

実施例1のインクセットにおけるその他のインク組成物、比較例1のインクセットにおけるインク組成物、実施例11および比較例2のインクセットにおけるマゼンタインクについても、表1および表5の組成に従い、同様な方法で製造した。

**(実施例2のインクセットにおけるマゼンタインクの製造)**

グリセリンを15g、2-ピロリドンを4g、水20.5gと10%水酸化カリウム10gを混合しインク溶媒を調製した。“MCP1”のディスパージョン50.5g(カーボンブラックのマイクロカプセル化顔料である“MCP1”は、7g)に上記のインク溶媒を攪拌下に徐々に滴下し、常温で十分に攪拌した。これを、3 $\mu$ mのメンブランフィルターを通過させて、インク組成物を得た。

実施例2のインクセットにおけるその他のインク組成物、実施例3～実施例10のインクセットにおけるインク組成物、実施例11および比較例2のインクセットにおけるシアンインクとイエローインクについても、表2～表5の組成に従い、同様な方法で製造した。

尚、表1～表5中、wt%は重量%を意味し、着色剤、分散剤および水酸化カリ

ウムは固形分濃度で示す。

(表 1)

サンプル	着色剤			分散剤	溶剤		極性溶媒	界面活性剤	pH調整剤		水		
	CB	R122	B15:3		Y185	Sty-Acr copoly, ammonium salt (wt%)			DEG (wt%)	Gly (wt%)		2-Pyr (wt%)	477 E1010 (wt%)
実施例 1	M	5			1	8	10	2	1	—	—	0.9	残量
	C		5		1	8	10	2	1	—	—	0.9	残量
	Y			5	1	8	10	2	1	—	—	0.9	残量
比較例 1	B	5			1	10	15	—	—	—	0.1	—	残量
	M				1	8	10	2	1	—	0.1	—	残量
	C		5		1	8	10	2	1	—	0.1	—	残量
	Y			5	1	10	15	—	—	—	0.1	—	残量

B: 7-ベンゾイミダゾール、M: 7-ベンゾイミダゾール、C: シアロイン、Y: イソ-イソ  
CB: 4-ベンゾイミダゾール、R122: C.I. pigment Red 122、  
B15:3: C.I. pigment Blue 15:3、Y185: C.I. pigment Yellow 185  
Sty-Acr copoly. ammonium salt: スチレン-アクリル酸共重合体のアミモニウム塩(分子量 7000、8-ベンゾイミダゾール成分 88%)  
DEG: 2-エチルヘキサンジオール、Gly: グリセリン、2-Pyr: 2-ピロリジン、KOH: 水酸化カリウム、TEA: N-エチル-2-ピロリジン

(表 2)

表 2

インキュベーター	着色剤				通調剤	極性溶媒		界面活性剤		pH調整剤	水
	MCP1	MCP2	MCP3	MCP4		2-Pyr (wt%)	1,3-DM- 2-IMD (wt%)	9-71-10 486 (wt%)	30710 E1010 (wt%)		
実施例 2	7					15 4	—	—	—	0.1	残量
実施例 2		7				15 4	—	—	—	0.1	残量
実施例 2			7			15 —	4	—	—	0.1	残量
実施例 2				7		15 —	4	—	—	0.1	残量
実施例 3	8					15 4	—	1	—	0.1	残量
実施例 3		8				15 4	—	1	—	0.1	残量
実施例 3			8			15 —	4	—	1	0.1	残量
実施例 3				8		15 —	4	—	1	0.1	残量
実施例 4	8					15 4	—	2	—	0.1	残量
実施例 4		8				15 4	—	2	—	0.1	残量
実施例 4			8			15 —	4	—	2	0.1	残量
実施例 4				8		15 —	4	—	2	0.1	残量

B: 7'-メチル、M: 7'-メチル、C: 7'-メチル、Y: 10-10  
Gly: グリシン、2-Pyr: 2-ピリジン、1,3-DM-2-IMD: 1,3-ジメチル-2-イミダゾール、KOH: 水酸化カリウム

(表 3)

表 3

インサート	着色剤			溶剤	極性溶媒	浸透剤	界面活性剤	pH調整剤	水
	MCP6	MCP8	MCP7	Gly (wt%)	2-Pyr (wt%)	1,3-DM-2-IMD (wt%)	TEG-m-BE (wt%)	1,2-HD (wt%)	イオン交換水
実施例 5	8			15	1	—	5	3	残量
		8		15	1	—	5	3	残量
			8	15	—	1	5	3	残量
				15	—	1	5	3	残量
実施例 6	8			15	4	—	5	3	残量
		8		15	4	—	5	3	残量
			8	15	—	4	5	3	残量
				15	—	4	5	3	残量
実施例 7	8			15	4	—	5	3	残量
		8		15	4	—	5	3	残量
			8	15	—	4	5	3	残量
				15	—	4	5	3	残量
実施例 8	8			15	4	—	5	3	残量
		8		15	4	—	5	3	残量
			8	15	—	4	5	3	残量
				15	—	4	5	3	残量
実施例 9	8			15	4	—	5	3	残量
		8		15	4	—	5	3	残量
			8	15	—	4	5	3	残量
				15	—	4	5	3	残量

B: 7-アミノイソク、M: 7-アミノイソク、C: 7-アミノイソク、Y: 4-アミノイソク

Gly: グリセリン、2-Pyr: 2-ピロリジン、1,3-DM-2-IMD: 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジン

TEG-m-BE: トリエチレングリコール-メチル-7-アミノイソク、1,2-HD: 1,2-ヘキサジオール、KOH: 水酸化カリウム

(表 4)

表 4

インクレット	着色剤			湿潤剤	極性溶媒		界面活性剤	pH 調整剤	水
	MCP9	MCP10	MCP11		2-Pyr (wt%)	1,3-DM- 2-IMD (wt%)			
実施例 9	M	3		15	—	2	1	0.1	残量
	C		3	15	2	—	1	0.1	残量
	Y		3	15	—	2	1	0.1	残量

M: ペンタイン、C: シブイン、Y: イロイン

Gly: グリリン、2-Pyr: 2-ピロリン、1,3-DM-2-IMD: 1,3-ジメチル-2-イミダゾリン、KOH: 水酸化カリウム

(表 5)

表 5

例	着色剤				分散剤	遮光剤		界面活性剤	pH調整剤	水
	MCP9	R122	MCP10	MCP12		Gly (wt%)	EG (wt%)			
M	3				—	15	—	2	1	残量
C			3		—	15	—	2	1	残量
Y				3	—	15	—	2	1	残量
M		5			1	10	8	2	—	残量
C			3		—	15	—	2	1	残量
Y				3	—	15	—	2	1	残量
M		5			1	15	10	—	—	残量
C			3		1	15	—	2	1	残量
Y				3	1	15	—	2	1	残量

M: マルチン、C: シアイン、Y: インドール

R122: C.I. pigment Red 122

Sty-Acr copoly.: スチレン/アクリル酸共重合体(分子量 11000 酸価 150)、Gly: グリセリン、EG: エチレングリコール

TEG:m-BE: N-エチルグリセロール-4-メチルベンゼン、1,2-HD: 1,2-ヘキサンジオール、2-Pyr: 2-ピロリジン、TEA: N-エチル-2-ピロリジン

**【インク組成物の流動特性測定】**

実施例 1～11 および比較例 1～2 のインクセットを構成する各インク組成物について、上記説明した測定方法に従い、20℃において測定することによって、

- 1) “ゼロ剪断粘度の差” および “ $\sin \theta$  - 粘度曲線の勾配の差” (自動微量粘度計 (ロールボーリング式) AMVn (Paar Physica 社製) を使用)
  - 2) 線分 AB の傾き (図 1 参照; 回転粘度計 Fluids Spectrometer RSA II (レオメトリックス社製) を使用)
  - 3) 線分 CD の傾き (図 2 参照; 高圧細管式粘度計 HVA 6 (アントパール社製) を使用)
  - 4) 線分 EF の傾き (Paar Physica 社製の PHYSICA MCR300 を使用して、応力制御による測定を行った)
- を求めた。以上の結果を表 6～表 8 に示す。

(表 6)

表 6

サンプル	ゼロ剪断粘度 (mPa・s)	ゼロ剪断 粘度の差	$\sin \theta$ -粘度 曲線の勾配	$\sin \theta$ -粘度曲 線の勾配の差	細分 A・B の傾き (図 1 参照)	細分 C・D の傾き (図 2 参照)	細分 E・F の傾き (図 3 参照)	評価(1)/試験回数 による面質試験(曲が りの発生した枚数)
実施例 1	4.33	0	-0.0820	0	0.76	0.76	1.52	2000
M	4.33		-0.0820		0.76	0.76	1.52	2000
C	4.33		-0.0820		0.76	0.76	1.52	2000
比較例 1	4.70	0.37	-0.1420	0.080	0.45	0.45	0.90	100
B	4.33		-0.0620		0.76	0.76	1.52	2000
M	4.33		-0.0620		0.76	0.76	1.52	2000
C	4.33	0.37	-0.0820	0.080	0.76	0.76	1.52	2000
Y	4.70		-0.1420		0.45	0.45	0.90	100



(表 7)

表 7

サンプル	ゼロ剪断粘度 (mPa・S)	ゼロ剪断 粘度の差	$\sin \theta$ - 粘度 曲線の勾配	$\sin \theta$ - 粘度曲 線の勾配の差	線分 A B の傾き (図 1 参照)	線分 C D の傾き (図 2 参照)	線分 E F の傾き (図 3 参照)	評価(1)/試験パターン による画質試験(曲が りの発生した枚数)
実施例 2	B 4.10	0	-0.0390	0	0.85	0.85	1.70	8000
	M 4.10		0.85		0.85	1.70	8000	
	C 4.10		0.85		0.85	1.70	8000	
	Y 4.10		0.85		0.85	1.70	8000	
実施例 3	B 4.10	0	-0.0210	0	0.92	0.92	1.84	4000 枚では発生なし
	M 4.10		0.92		0.92	1.84	4000 枚では発生なし	
	C 4.10		0.92		0.92	1.84	4000 枚では発生なし	
	Y 4.10		0.92		0.92	1.84	4000 枚では発生なし	
実施例 4	B 4.10	0	-0.0180	0	0.95	0.95	1.90	4000 枚では発生なし
	M 4.10		0.95		0.95	1.90	4000 枚では発生なし	
	C 4.10		0.95		0.95	1.90	4000 枚では発生なし	
	Y 4.10		0.95		0.95	1.90	4000 枚では発生なし	
実施例 5	B -	-	-	-	0.90	0.90	1.80	4000 枚では発生なし
	M -		-		0.90	0.90	1.80	4000 枚では発生なし
	C -		-		0.90	0.90	1.80	4000 枚では発生なし
	Y -		-		0.90	0.90	1.80	4000 枚では発生なし
実施例 6	B -	-	-	-	0.92	0.92	1.84	4000 枚では発生なし
	M -		-		0.92	0.92	1.84	4000 枚では発生なし
	C -		-		0.92	0.92	1.84	4000 枚では発生なし
	Y -		-		0.92	0.92	1.84	4000 枚では発生なし
実施例 7	B -	-	-	-	0.95	0.95	1.90	4000 枚では発生なし
	M -		-		0.95	0.95	1.90	4000 枚では発生なし
	C -		-		0.95	0.95	1.90	4000 枚では発生なし
	Y -		-		0.95	0.95	1.90	4000 枚では発生なし

(表 8)

表 8

インサート	ゼロ割断粘度 (mPa・S)	ゼロ割断 粘度の差	$\sin \theta$ - 粘度 曲線の勾配	$\sin \theta$ - 粘度曲 線の勾配の差	線分 A B の傾き (図 1 参照)	線分 C D の傾き (図 2 参照)	線分 E F の傾き (図 3 参照)	評価(1)/試験パター ンによる同質試験(曲が りの発生した枚数)
実施例 8	-	-	-	-	0.95	0.95	1.90	4000 枚では発生なし
B	-	-	-	-	0.95	0.95	1.90	4000 枚では発生なし
M	-	-	-	-	0.95	0.95	1.90	4000 枚では発生なし
C	-	-	-	-	0.95	0.95	1.90	4000 枚では発生なし
実施例 9	-	-	-	-	0.90	0.90	1.80	4000 枚では発生なし
M	-	-	-	-	0.90	0.90	1.80	4000 枚では発生なし
C	-	-	-	-	0.90	0.90	1.80	4000 枚では発生なし
Y	-	-	-	-	0.90	0.90	1.80	4000 枚では発生なし
実施例 10	4.32	0.04	-0.020	0.002	0.90	0.90	1.80	4000 枚では発生なし
M	4.28	0.04	-0.022	0.002	0.89	0.89	1.78	4000 枚では発生なし
C	4.28	0.04	-0.022	0.002	0.89	0.89	1.78	4000 枚では発生なし
Y	4.28	0.04	-0.022	0.002	0.89	0.89	1.78	4000 枚では発生なし
実施例 11	4.36	0.07	-0.062	0.040	0.76	0.76	1.52	2000
M	4.28	0.07	-0.022	0.040	0.89	0.89	1.78	4000 枚では発生なし
C	4.28	0.07	-0.022	0.040	0.89	0.89	1.78	4000 枚では発生なし
Y	4.28	0.07	-0.038	0.040	0.89	0.89	1.78	4000 枚では発生なし
比較例 2	4.86	0.57	-0.098	0.074	0.45	0.45	0.90	100
M	4.28	0.57	-0.022	0.074	0.89	0.89	1.78	4000 枚では発生なし
C	4.28	0.57	-0.022	0.074	0.89	0.89	1.78	4000 枚では発生なし
Y	4.29	0.57	-0.022	0.074	0.89	0.89	1.78	4000 枚では発生なし

前記の実施例および比較例の評価は、下記の示す方法により行った。

(1) 野線パターンによる画質試験 (表6～表8参照)

実施例1～11および比較例1～2で作製したインクセットをインクカートリッジに充填し、インクジェットプリンタPM700C (セイコーエプソン株式会社製) に装填し、スーパーファイン用紙 (セイコーエプソン株式会社製) に、各色を交互 (ブラック、イエロー、シアン、マゼンタの順) に1mmの野線 (第5図参照) を印字し、4000枚ずつ印刷した。

その結果、インク組成物の20℃での流動特性および動的粘弾特性が、第1～第4のインクセットにおいてインクセットを構成する各インク組成物に前述の流動特性および動的粘弾特性を満たす実施例1～実施例11のインクセットを使用することで、各インクは吐出安定性 (インクがインクジェットプリンタのヘッドから、安定して一定方向に吐出される性質) が得られ、インクセットとして使用した場合に、高画質な画像を得ることができた。インク組成物の流動特性および動的粘弾特性が前記式 (I)、(IV)、(VII) を満たす実施例1～実施例11のインクセットを使用する場合には、高い吐出安定性、高画質な画像が得られ、特に、インク組成物の流動特性および動的粘弾特性が前記式 (II)、(V)、(VIII) を満たす実施例2～実施例10のインクセットを使用する場合には、より高い吐出安定性が得られ、より高画質な画像を得ることができた。

さらに、インク組成物の流動特性および動的粘弾特性が前記式 (III)、(VI)、(IX) を満たす実施例3～実施例9のインクセットを使用する場合には、特に優れた吐出安定性が得られ、極めて高画質な画像を長稼動時間にわたって得ることができた。一方、第1～第4のインクセットにおいてインクセットを構成するインク組成物に前述の流動特性および動的粘弾特性を満たさないものが存在する比較例1および比較例2のインクセットでは、吐出方向に乱れの生じやすいインク組成物が存在することから、高画質な画像を得ることはできなかった。

(2) ポートレートによる画質試験

実施例1～11および比較例1～2のインクセットをインクカートリッジに充填し、インクジェットプリンタPM700C (セイコーエプソン株式会社製) に

装填し、高精細カラーデジタル標準画像データ（ISO/JIS-SCID）の画像名称ポートレート（サンプル番号1、画像の識別記号N1）をPM写真用紙（セイコーエプソン株式会社、商品名）に4000枚印刷し、画質の安定性を目視観察した。

その結果、実施例1～実施例11のインクセットを使用して得た記録物は、2000枚目まで各色間でのインクの吐出量にバラツキがなく、飛行安定性が良く、より良好な画質が得られた。さらに、実施例3～実施例10のインクセットを使用して得た記録物は、4000枚を通して各色間でのインクの吐出量にバラツキがなく、飛行安定性が非常に良好で、極めて高画質な画像が得られた。しかしながら、比較例1と比較例2のインクセットを使用して得た記録物においては、各インクの吐出量にバラツキが生じ、高画質な画質を得ることができなかった。

### （3）顔料沈降性

各実施例のインクセットにおける各インク中の顔料の沈降性をサンプルの高さ方向の後方散乱光と透過光の強度分布の測定するタービスキャン MA1000 によって室温で測定した。実施例2～実施例10のインクセットでは、インク調製後2週間経過しても沈降現象がほとんど見られなかったのに対して、比較例1のインクセットでは、インク組成物のうち、ブラックインクとイエローインクにそれぞれ沈降傾向が見られた。

### ＜産業上の利用可能性＞

本発明のインクセットは、良好な吐出安定性を示し、各色間のインク吐出量のバラツキ抑制を高精度で達成し、高画質の画像を得ることのできるものである。

また、本発明のインクセットの製造方法によれば、良好な吐出安定性を示し、各色間のインク吐出量のバラツキ抑制を高精度で達成し、高画質の画像を得ることのできるインクセットを容易に製造することができる。

よって、本発明の画像記録方法によれば、高画質の画像を得ることのできる画像記録方法を提供できる。

また、本発明の記録物によれば、高画質の記録物を提供できる。

## 請 求 の 範 囲

1. 着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットであって、

複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、

ローリングボール式の粘度測定を、20℃の温度条件で、傾斜角度 $\theta$ を所定角度変化させつつ行い、予め設定した所定の角度における粘度を測定し、横軸を $\sin \theta$ とし、且つ、縦軸を粘度としてプロットして得た $\sin \theta$ -粘度曲線における $\sin \theta=0$  ( $\theta=0$ ) の値であるゼロ剪断粘度の差が0.2 mPa・s 以下であり、該 $\sin \theta$ -粘度曲線の勾配の差が0.04以内である

ことを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

2. 前記インク組成物は、それぞれ、前記ゼロ剪断粘度が3～10 mPa・s であり、前記勾配が-0.1～0の範囲である請求の範囲第1項に記載のインクジェット記録用インクセット。

3. 着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットであって、

複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での流動特性が下記式 (I) を満たすように設定されたことを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

$$0.6 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=5} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3}}{\log 5 - \log 3} \leq 1 \quad \dots (I)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3} : \text{インクの剪断速度が、} 3 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=5} : \text{インクの剪断速度が、} 5 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$

4. 前記20℃での流動特性が、下記式 (II) を満たすように設定されたことを特徴とする請求の範囲第3項に記載のインクジェット記録用インクセット。

$$0.8 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=5} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3}}{\log 5 - \log 3} \leq 1 \quad \dots (II)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3}: \text{インクの剪断速度が、} 3 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=5}: \text{インクの剪断速度が、} 5 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$

5. 前記 20℃での流動特性が、下記式 (III) を満たすように設定されたことを特徴とする請求の範囲第 3 項に記載のインクジェット記録用インクセット。

$$0.9 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=5} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3}}{\log 5 - \log 3} \leq 1 \quad \dots (III)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3}: \text{インクの剪断速度が、} 3 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=5}: \text{インクの剪断速度が、} 5 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$

6. 着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットであって、

複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での流動特性が下記式 (IV) を満たすように設定されたことを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

$$0.6 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}}{\log(4 \times 10^4) - \log(3 \times 10^4)} \leq 1 \quad \dots (IV)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}: \text{インクの剪断速度が、} 3 \times 10^4 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4}: \text{インクの剪断速度が、} 4 \times 10^4 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$

7. 前記 20℃での流動特性が、下記式 (V) を満たすように設定されたこと

を特徴とする請求の範囲第6項に記載のインクジェット記録用インクセット。

$$0.8 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}}{\log(4 \times 10^4) - \log(3 \times 10^4)} \leq 1 \quad \cdots (V)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}: \text{インクの剪断速度が、} 3 \times 10^4 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4}: \text{インクの剪断速度が、} 4 \times 10^4 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$

8. 前記20℃での流動特性が、下記式(VI)を満たすように設定されたことを特徴とする請求の範囲第6項に記載のインクジェット記録用インクセット。

$$0.9 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}}{\log(4 \times 10^4) - \log(3 \times 10^4)} \leq 1 \quad \cdots (VI)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}: \text{インクの剪断速度が、} 3 \times 10^4 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4}: \text{インクの剪断速度が、} 4 \times 10^4 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$

9. 着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットであって、

複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での動的粘弾特性が下記式(VII)を満たすように設定されたことを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

$$1.2 \leq \frac{\log G'_{\omega=0.8} - \log G'_{\omega=0.6}}{\log 0.8 - \log 0.6} \leq 2 \quad \cdots (VII)$$

$$\left( \begin{array}{l} G'_{\omega=0.6}: \text{インク組成物に対する印加周波数} (\omega) \text{ が} \\ \quad 0.6 \text{ rad/sの時の貯蔵剛性率 (Pa)} \\ G'_{\omega=0.8}: \text{インク組成物に対する印加周波数} (\omega) \text{ が} \\ \quad 0.8 \text{ rad/sの時の貯蔵剛性率 (Pa)} \end{array} \right)$$



10. 前記20℃での動的粘弾特性が、下記式(VIII)を満たすように設定されたことを特徴とする請求の範囲第9項に記載のインクジェット記録用インクセット。

$$1.6 \leq \frac{\log G'_{\omega=0.6} - \log G'_{\omega=0.8}}{\log 0.8 - \log 0.6} \leq 2 \quad \dots (\text{VIII})$$

$$\left( \begin{array}{l} G'_{\omega=0.6}: \text{インク組成物に対する印加周波数 } (\omega) \text{ が } \\ 0.6 \text{ rad/s の時の貯蔵剛性率 (Pa)} \\ G'_{\omega=0.8}: \text{インク組成物に対する印加周波数 } (\omega) \text{ が } \\ 0.8 \text{ rad/s の時の貯蔵剛性率 (Pa)} \end{array} \right)$$

11. 前記20℃での動的粘弾特性が、下記式(IX)を満たすように設定されたことを特徴とする請求の範囲第9項に記載のインクジェット記録用インクセット。

$$1.8 \leq \frac{\log G'_{\omega=0.6} - \log G'_{\omega=0.8}}{\log 0.8 - \log 0.6} \leq 2 \quad \dots (\text{IX})$$

$$\left( \begin{array}{l} G'_{\omega=0.6}: \text{インク組成物に対する印加周波数 } (\omega) \text{ が } \\ 0.6 \text{ rad/s の時の貯蔵剛性率 (Pa)} \\ G'_{\omega=0.8}: \text{インク組成物に対する印加周波数 } (\omega) \text{ が } \\ 0.8 \text{ rad/s の時の貯蔵剛性率 (Pa)} \end{array} \right)$$

12. 前記着色剤が、顔料である、請求の範囲第1～11項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

13. 前記着色剤が、表面を親水化処理した自己分散型顔料である、請求の範囲第1～11項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

14. 前記自己分散型顔料が、カルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホン基、スルホン酸基及びこれらの塩からなる群より選択される官能基により表面を親水化処理したものである、請求の範囲第13項に記載のインクジェット記録用インクセット。

15. 前記着色剤が、マイクロカプセル化顔料である、請求の範囲第1～11

項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

16. 前記マイクロカプセル化顔料が、顔料を高分子化合物により被覆したものである、請求の範囲第15項に記載のインクジェット記録用インクセット。

17. 前記高分子化合物が、ビニル系高分子化合物、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、アミノ系高分子化合物、含珪素ポリマー、含硫黄ポリマー、含フッ素ポリマー及びエポキシ樹脂からなる群より選択される一種以上を主成分とする、請求の範囲第16項に記載のインクジェット記録用インクセット。

18. 前記高分子化合物が、架橋反応基及び親水性基を有する高分子化合物と架橋剤とを少なくとも含む有機相で顔料を包含した後に、架橋反応を行うことにより得られた架橋構造を有する高分子化合物である、請求の範囲第16項に記載のインクジェット記録用インクセット。

19. 前記高分子化合物が、重合性基、疎水性基及び親水性基を有する重合性界面活性剤とモノマーとを重合して得られた高分子化合物である、請求の範囲第16項に記載のインクジェット記録用インクセット。

20. 前記重合性基が、不飽和炭化水素基である、請求の範囲第19項に記載のインクジェット記録用インクセット。

21. 前記不飽和炭化水素基が、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロベニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群より選択される一種以上である、請求の範囲第20項に記載のインクジェット記録用インクセット。

22. 前記重合性界面活性剤の親水性基が、スルホン基、スルホン酸基、カルボキシ基、カルボニル基、ヒドロキシ基及びこれらの塩からなる群より選択される一種以上である、請求の範囲第19項に記載のインクジェット記録用インクセット。

23. 前記モノマーが、架橋性モノマーを含む、請求の範囲第19項に記載のインクジェット記録用インクセット。

24. 前記着色剤が、分散染料及び油溶性染料より選択される水に不溶もしくは難溶の染料である、請求の範囲第1～11項のいずれかに記載のインクジェッ

ト記録用インクセット。

25. 前記着色剤が、分散剤により水性媒体中に分散されたものである、請求の範囲第1～24項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

26. 前記分散剤が、高分子分散剤又は界面活性剤である、請求の範囲第25項に記載のインクジェット記録用インクセット。

27. 前記高分子分散剤が、分子中に芳香族環及び／又は脂肪族環を有する部位と、カルボキシル基及び／又はスルホン酸基を有する部位とを少なくとも有する重合体及び／又はその塩からなる、請求の範囲第26項に記載のインクジェット記録用インクセット。

28. 前記インク組成物が、それぞれ、ポリマー微粒子を含む、請求の範囲第1～27項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

29. 前記ポリマー微粒子は、成膜性を有し、その表面に親水性基を有する、粒子径が50～200nmの微粒子である、請求の範囲第28項に記載のインクジェット記録用インクセット。

30. 前記親水性基が、スルホン酸基及びその塩である、請求の範囲第29項に記載のインクジェット記録用インクセット。

31. 前記ポリマー微粒子が水を連続相とするポリマーエマルジョンの形態でインク組成物に添加されたものである、請求の範囲第28～30項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

32. 前記インク組成物が、それぞれ、極性溶媒を含む、請求の範囲第1～31項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

33. 前記極性溶媒が、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、ε-カプロラクタム、ジメチルスルホキシド、スルホラン、モルホリン、N-エチルモルホリン及び1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンからなる群より選択される一種以上を含む、請求の範囲第32項に記載のインクジェット記録用インクセット。

34. 前記インク組成物は、それぞれ、アニオン性界面活性剤及び／又はノニオン性界面活性剤を含む、請求の範囲第1～33項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

35. 前記インク組成物は、それぞれ、ノニオン性界面活性剤として、アセチレングリコール化合物を含む、請求の範囲第1～34項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

36. 前記インク組成物は、それぞれ、グリコールエーテル類を含む、請求の範囲第1～35項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

37. 前記インク組成物は、それぞれ、1, 2-アルキルジオールを含む、請求の範囲第1～36項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

38. 前記インク組成物の表面張力が20～45 mN/mである、請求の範囲第1～37項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

39. 着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットの製造方法であって、

複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、ローリングボール式の粘度測定を、20℃の温度条件で、傾斜角度 $\theta$ を所定角度変化させつつ行い、予め設定した所定の角度における粘度を測定し、横軸を $\sin \theta$ とし、且つ、縦軸を粘度としてプロットして得た $\sin \theta$ -粘度曲線における $\sin \theta=0$  ( $\theta=0$ ) の値であるゼロ剪断粘度の差が0.2 mPa·s以下となるように、かつ前記 $\sin \theta$ -粘度曲線の勾配の差が0.04以内となるように、前記インク組成物を調製することを特徴とするインクジェット記録用インクセットの製造方法。

40. 前記インク組成物を、それぞれ、前記ゼロ剪断粘度が3～10 mPa·s、前記勾配が-0.1～0の範囲となるように調製することを特徴とする請求の範囲第39項に記載のインクジェット記録用インクセットの製造方法。

41. 着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットの製造方法であって、

複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での流動特性が下記式(I)を満たすようにインク組成物を調製することを特徴とするインクジェット記録用インクセットの製造方法。

$$0.6 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=5} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3}}{\log 5 - \log 3} \leq 1 \quad \dots (I)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3} : \text{インクの剪断速度が、} 3 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=5} : \text{インクの剪断速度が、} 5 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$

42. 前記20℃での流動特性が、下記式(II)を満たすようにインク組成物を調製することを特徴とする請求の範囲第41項に記載のインクジェット記録用インクセットの製造方法。

$$0.8 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=5} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3}}{\log 5 - \log 3} \leq 1 \quad \dots (II)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3} : \text{インクの剪断速度が、} 3 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=5} : \text{インクの剪断速度が、} 5 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$

43. 前記20℃での流動特性が、下記式(III)を満たすようにインク組成物を調製することを特徴とする請求の範囲第41項に記載のインクジェット記録用インクセットの製造方法。

$$0.9 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=5} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3}}{\log 5 - \log 3} \leq 1 \quad \dots (III)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3} : \text{インクの剪断速度が、} 3 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=5} : \text{インクの剪断速度が、} 5 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$

44. 着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットの製造方法であって、

複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での流動特性が下記式（IV）を満たすようにインク組成物を調製することを特徴とするインクジェット記録用インクセットの製造方法。

$$0.6 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}}{\log(4 \times 10^4) - \log(3 \times 10^4)} \leq 1 \quad \dots (IV)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}: \text{インクの剪断速度が、} 3 \times 10^4 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4}: \text{インクの剪断速度が、} 4 \times 10^4 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$

45. 前記20℃での流動特性が、下記式（V）を満たすようにインク組成物を調製することを特徴とする請求の範囲第44項に記載のインクジェット記録用インクセットの製造方法。

$$0.8 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}}{\log(4 \times 10^4) - \log(3 \times 10^4)} \leq 1 \quad \dots (V)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}: \text{インクの剪断速度が、} 3 \times 10^4 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4}: \text{インクの剪断速度が、} 4 \times 10^4 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$

46. 前記20℃での流動特性が、下記式（VI）を満たすようにインク組成物を調製することを特徴とする請求の範囲第44項に記載のインクジェット記録用インクセットの製造方法。

$$0.9 \leq \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}}{\log(4 \times 10^4) - \log(3 \times 10^4)} \leq 1 \quad \cdots (VI)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}: \text{インクの剪断速度が、} 3 \times 10^4 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \\ \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4}: \text{インクの剪断速度が、} 4 \times 10^4 (\text{秒}^{-1}) \text{の時の剪断応力(Pa)} \end{array} \right)$$

47. 着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセットの製造方法であって、

複数の前記インク組成物のそれぞれにおける、20℃での動的粘弾特性が下記式(VII)を満たすようにインク組成物を調製することを特徴とするインクジェット記録用インクセットの製造方法。

$$1.2 \leq \frac{\log G'_{\omega=0.6} - \log G'_{\omega=0.8}}{\log 0.8 - \log 0.6} \leq 2 \quad \cdots (VII)$$

$$\left( \begin{array}{l} G'_{\omega=0.6}: \text{インク組成物に対する印加周波数} (\omega) \text{ が } \\ 0.6 \text{ rad/s の時の貯蔵剛性率 (Pa)} \\ G'_{\omega=0.8}: \text{インク組成物に対する印加周波数} (\omega) \text{ が } \\ 0.8 \text{ rad/s の時の貯蔵剛性率 (Pa)} \end{array} \right)$$

48. 前記20℃での動的粘弾特性が、下記式(VIII)を満たすようにインク組成物を調製することを特徴とする請求の範囲第47項に記載のインクジェット記録用インクセットの製造方法。

$$1.6 \leq \frac{\log G'_{\omega=0.6} - \log G'_{\omega=0.8}}{\log 0.8 - \log 0.6} \leq 2 \quad \cdots \text{(VIII)}$$

$$\left( \begin{array}{l} G'_{\omega=0.6}: \text{インク組成物に対する印加周波数 } (\omega) \text{ が} \\ 0.6 \text{ r a d/sの時の貯蔵剛性率 (P a)} \\ G'_{\omega=0.8}: \text{インク組成物に対する印加周波数 } (\omega) \text{ が} \\ 0.8 \text{ r a d/sの時の貯蔵剛性率 (P a)} \end{array} \right)$$

49. 前記20℃での動的粘弾特性が、下記式 (IX) を満たすようにインク組成物を調製することを特徴とする請求の範囲第47項に記載のインクジェット記録用インクセットの製造方法。

$$1.8 \leq \frac{\log G'_{\omega=0.6} - \log G'_{\omega=0.8}}{\log 0.8 - \log 0.6} \leq 2 \quad \cdots \text{(IX)}$$

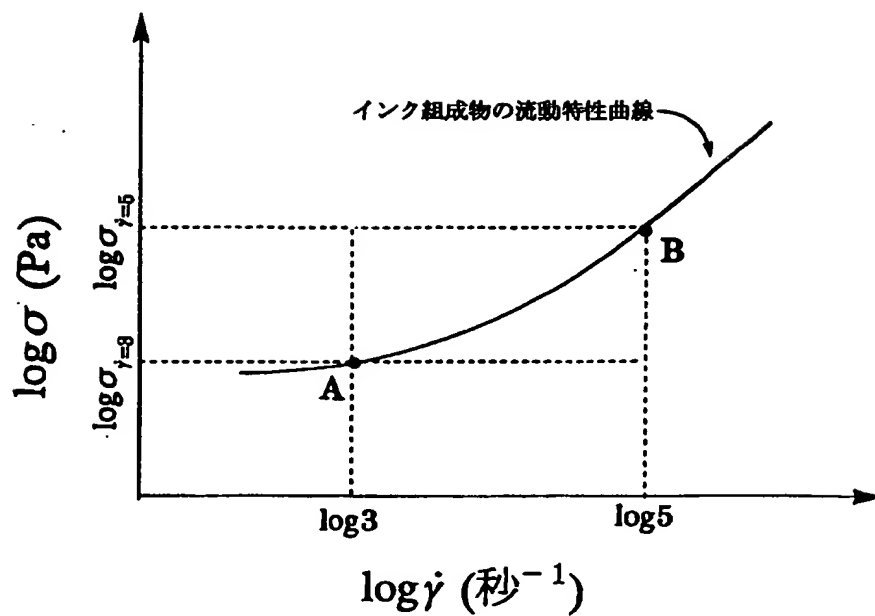
$$\left( \begin{array}{l} G'_{\omega=0.6}: \text{インク組成物に対する印加周波数 } (\omega) \text{ が} \\ 0.6 \text{ r a d/sの時の貯蔵剛性率 (P a)} \\ G'_{\omega=0.8}: \text{インク組成物に対する印加周波数 } (\omega) \text{ が} \\ 0.8 \text{ r a d/sの時の貯蔵剛性率 (P a)} \end{array} \right)$$

50. 請求の範囲第1～38項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット、又は、請求の範囲第39～49項のいずれかに記載の製造方法により得られたインクジェット記録用インクセットを使用することによって、画像を形成することを特徴とする画像記録方法。

51. 請求の範囲第1～38項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット、又は、請求の範囲第39～49項のいずれかに記載の製造方法により得られたインクジェット記録用インクセットを使用することによって、画像が形成されてなることを特徴とする記録物。



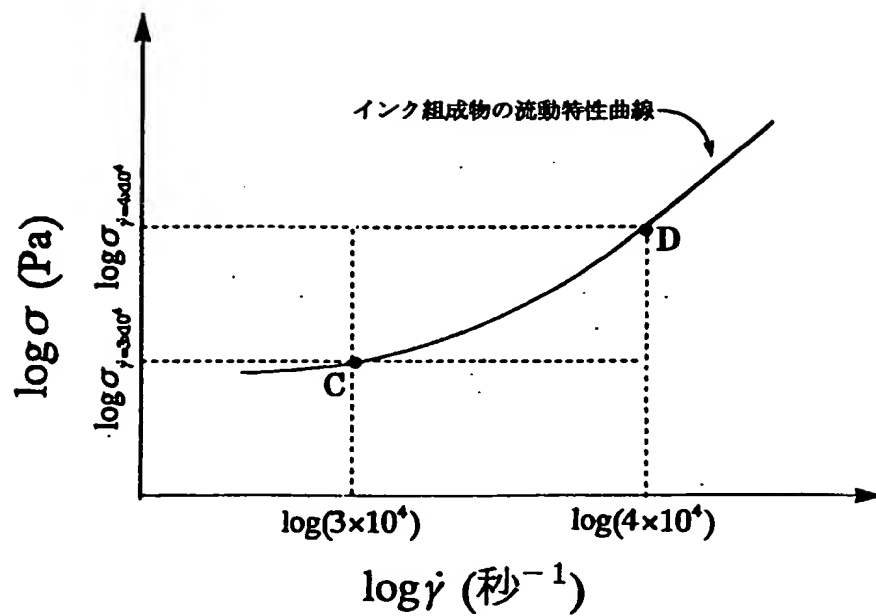
## 第 1 図



$$\text{線分 AB の傾き} = \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=5} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3}}{\log 5 - \log 3}$$

※  $\log$  は常用対数、 $\dot{\gamma}$  は剪断速度 (秒<sup>-1</sup>)、 $\sigma$  は剪断応力 (Pa) である。

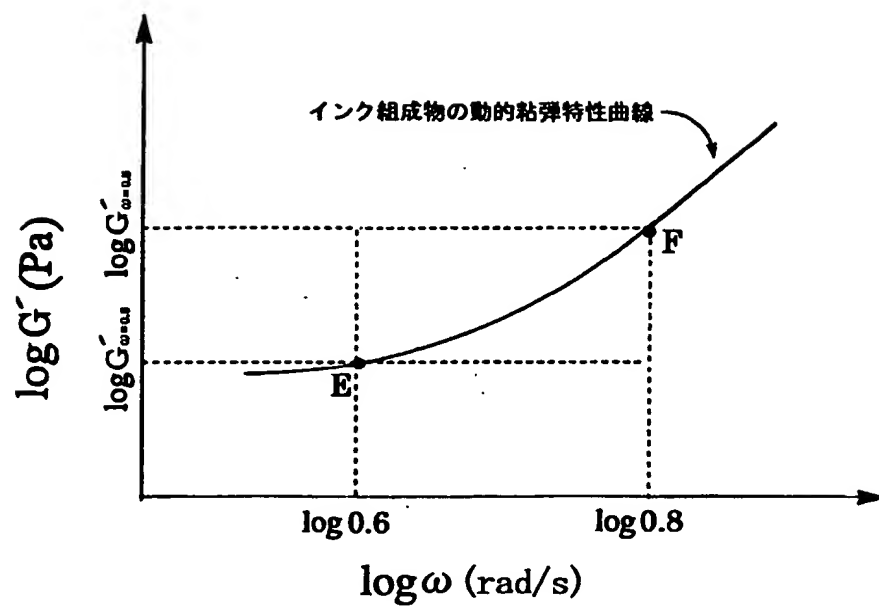
## 第 2 図



$$\text{線分 CD の傾き} = \frac{\log \sigma_{\dot{\gamma}=4 \times 10^4} - \log \sigma_{\dot{\gamma}=3 \times 10^4}}{\log(4 \times 10^4) - \log(3 \times 10^4)}$$

※  $\log$  は常用対数、 $\dot{\gamma}$  は剪断速度 (秒<sup>-1</sup>)、 $\sigma$  は剪断応力 (Pa) である。

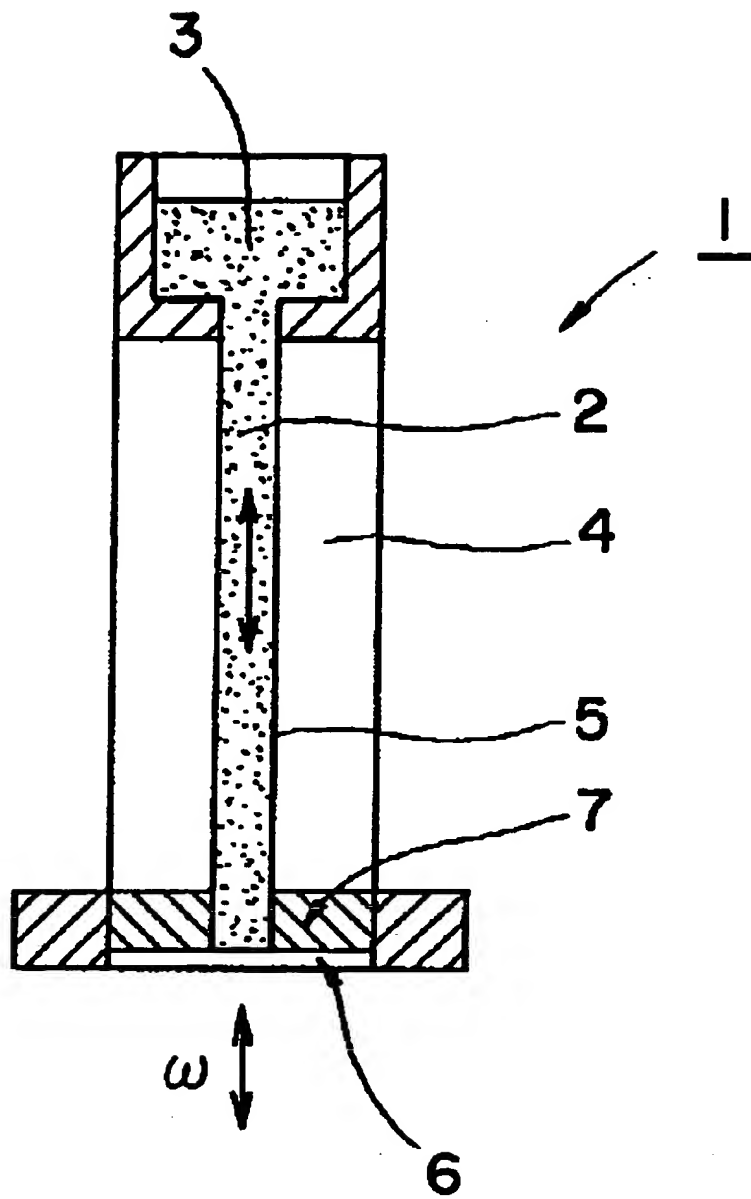
## 第 3 図



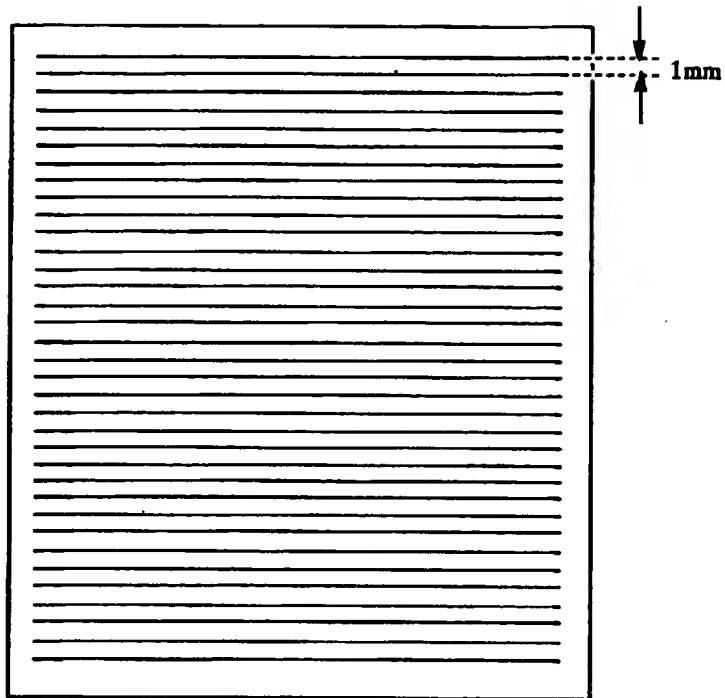
$$\text{線分 EF の傾き} = \frac{\log G'_{\omega=0.8} - \log G'_{\omega=0.6}}{\log 0.8 - \log 0.6}$$

※  $\log$  は常用対数、 $\omega$  は印加周波数、 $G'$  は貯蔵弾性率である。

第 4 図



第 5 図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08867

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C09D11/00, B41M5/00, B41J2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C09D11/00-11/20, B41M5/00, B41J2/00-2/215

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-316909, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 02 December, 1998 (02.12.98), Claims; example (Family: none)	1-51
PA	JP, 2000-169773, A (Seiko Epson Corporation), 20 June, 2000 (20.06.00), Claims; example (Family: none)	1-51

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 March, 2001 (12.03.01)Date of mailing of the international search report  
21 March, 2001 (21.03.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08867

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

In claims 1 to 51, there is a matter common to these, i.e., "an ink set for ink-jet recording comprising a combination of two or more ink compositions each comprising a colorant, a water-soluble organic solvent, and water." However, this common matter is known in the technical field and is not novel. The common matter is hence not considered to be regarded as a special technical feature in the sense of Rule 13.2 of the Regulations under the PCT. It is considered that there is not any other common matter which can be regarded as such a special technical feature.

It is therefore considered that there is no special technical feature common to all the claims. Consequently, claims 1 to 51 are not considered to be a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

(The number of inventions in this international application is four, because the subject matters are (1) ones having the properties described in claim 1, (2) ones satisfying the relationship (I) given in claim 3, (3) ones satisfying the relationship (IV) given in claim 6, and (4) ones satisfying the relationship (VII) given in claim 9.)



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09D11/00, B41M5/00, B41J2/01

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09D11/00-11/20, B41M5/00, B41J2/00-2/215

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 10-316909, A (三菱化学株式会社), 2. 12 月. 1998 (02. 12. 98), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-51
PA	JP, 2000-169773, A (セイコーエプソン株式会社), 20. 6月. 2000 (20. 06. 00), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-51

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 03. 01

国際調査報告の発送日

21.03.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 千弥子

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4V

9356

## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

## (第II欄の続き)

請求の範囲1～51は、「着色剤と水溶性有機溶媒と水とを少なくとも含有するインク組成物を複数具備するインクジェット記録用インクセット」を共通の事項とするものであるが、当該共通の事項は、当該技術分野において周知慣用の事項であって新規なものではないから、PCT規則13.2における特別な技術的特徴と認めることができず、その他に上記特別な技術的特徴となりうる共通事項が存在するとも認められない。

したがって、請求の範囲全てに共通する特別な技術的特徴は認められないから、請求の範囲1～51が単一の発明概念を形成するように連関している一群の発明であると認めることができない。

(この国際出願の発明の数は、(1)請求の範囲1記載の性質を有するもの、(2)請求の範囲3記載の式(I)を満たすもの、(3)請求の範囲6記載の式(IV)を満たすもの、(4)請求の範囲9記載の式(VII)を満たすもの、の4つである。)